

SÉRIE A, N° 867

N° D'ORDRE :

1669

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Maurice BILLY

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU TITANE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 Mars 1921 devant la Commission d'examen

MM. CHABRIÉ..... *Président.*

URBAIN..... } *Examineurs.*

PERRIN }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1921

SÉRIE A, N° 867

N° D'ORDRE :

1669

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Maurice BILLY

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU TITANE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 Mars 1921 devant la Commission d'examen

MM. CHABRIÉ..... *Président.*

URBAIN..... } *Examineurs.*
PERRIN..... }



PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1921

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... MOLLIARD, *Prof*... Physiologie végétale.
Doyen honoraire.... P. APPELL.....

Profess. honoraires.. } P. PUISEUX.
 VÉLAIN.
 BOUSSINESQ
 BOUTY.....

Professeurs..... } LIPPMANN Physique.
 E. PICARD..... Analyse supér. et algèbre supérieure.
 G. BONNIER Botanique.
 KOENIGS..... Mécanique physique et expérimentale.
 GOURSAT..... Calcul différentiel et calcul intégral.
 HALLER..... Chimie organique.
 JOANNIS..... Chimie (Enseignement P. C. N.).
 JANET..... Electrotechnique générale.
 WALLERANT Minéralogie.
 ANDOYER..... Astronomie.
 PAINLEVÉ..... Mécanique anal. et mécan. céleste.
 HAUG..... Géologie.
 H. LE CHATELIER. Chimie générale.
 G. BERTRAND..... Chimie biologique.
 M^{me} P. CURIE..... Physique générale.
 CAULLERY Zoologie (Évolution des êtres organisés)
 C. CHABRIÉ..... Chimie appliquée.
 G. URBAIN..... Chimie minérale.
 EMILE BOREL..... Calcul des probabilités et phys. mathém.
 MARCHIS Aviation.
 JEAN PERRIN..... Chimie physique.
 G. PRUVOT..... Zoologie, anatomie, physiologie compar.
 MATRUCHOT..... Botanique.
 ABRAHAM..... Physique.
 CARTAN..... Mécanique rationnelle.
 Cl. GUICHARD..... Géométrie supérieure.
 LEBESGUE..... Application de l'analyse à la géométrie.
 LAPICQUE..... Physiologie.
 GENTIL..... Géographie physique.
 VESSIOT Calcul différentiel et calcul intégral.
 COTTON Physique théorique et physique céleste.
 DRACH Mathématiques générales.
 N..... Histologie.
 N..... Zoologie, anatomie, physiol. comparé
 N..... Physique. —

Professeurs-adjoints. } LEDUC..... Physique.
 HEROUARD..... Zoologie.
 LÉON BERTRAND... Géologie.
 RÉMY PERRIER..... Zoologie (Enseignement P. C. N.).
 LESPIEAU Chimie.
 SAGNAC..... Physique théorique et physique céleste.
 PEREZ..... Zoologie (Évolution des êtres organisés).
 RABAUD..... Biologie générale.
 PORTIER..... Physiologie.
 BLAISE..... Chimie organique.
 PÉCHARD Chimie Enseignement (P. C. N.).

Secrétaire..... D. TOMBECK.

A MONSIEUR GEORGES URBAIN

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES

Hommage de profonde reconnaissance.

MAURICE BILLY

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU TITANE

INTRODUCTION

Si les ouvrages de chimie nous apprennent que les composés du titane ont été étudiés par un grand nombre de chimistes, il semble bien cependant, d'après les résultats obtenus, que les difficultés ont fait abandonner beaucoup de problèmes fondamentaux.

Telle est en particulier l'étude des oxydes de titane autres que l'anhydride titanique qui ont été à peine entrevus et dont on ne connaît pas de préparation. Pour obtenir les oxydes inférieurs du titane, les méthodes classiques de réduction n'ont pas donné de résultats satisfaisants. Par l'action de l'hydrogène sur l'anhydride titanique on a préparé un oxyde sur lequel les avis sont différents ; les uns ont conclu à l'existence de Ti^2O^3 , d'autres chercheurs ont cru à la formation de Ti^3O^5 , voire même Ti^7O^{12} . La réduction de l'anhydride titanique par les métaux a donné des mélanges de composés dont on n'a pu séparer aucun oxyde défini par suite de l'action parallèle de l'anhydride titanique sur l'oxyde du métal employé. Tel fut le résultat de l'action du magnésium sur l'anhydride titanique essayé par Winkler. Ce chimiste entrevit la formation du protoxyde brun TiO , mélangé de titanate de magnésium, *mais aucune séparation ne fut possible*. L'aluminium (aluminothermie) essayé par plusieurs

savants n'a donné de réaction satisfaisante que pour préparer des ferro-titane, mangano-titane, etc. Le zinc est indiqué comme réducteur parce qu'il donne un produit bleu dont on n'a pas fixé la composition.

1^o De cet examen rapide il résulte qu'un travail d'ensemble sur les oxydes inférieurs du titane était absolument nécessaire pour déterminer si la réduction par l'hydrogène de l'anhydride titanique dans des conditions parfaites de dessiccation et à différentes températures donne Ti^2O^3 , Ti^3O^5 , ou Ti^7O^{12} .

De plus, il était indispensable de déterminer s'il fallait renoncer à la réduction de l'anhydride titanique par des métaux pour obtenir des oxydes inférieurs, et, si les résultats n'étaient pas satisfaisants, il fallait appliquer une méthode nouvelle de réduction qui donnât les oxydes cherchés.

J'ai donc entrepris de répéter les expériences de mes devanciers en perfectionnant le plus possible la technique de chaque opération : on verra dans mes conclusions que ce long travail a donné de bons résultats en me conduisant finalement à instituer une nouvelle méthode de réduction.

2^o En ce qui concerne le titane métallique, on a depuis Nilson et Petterson une bonne méthode de préparation du métal en réduisant le tétrachlorure de titane anhydre par le sodium dans un creuset de fer à couvercle vissé et en chauffant au rouge. Cette méthode a donné toute sa valeur après les perfectionnements de Hunter qui opère dans une bombe en acier résistant à une pression de 40.000 kilos pour préparer une centaine de grammes de métal.

Pour la plupart des usages du laboratoire et de l'industrie le titane préparé de cette manière est parfait. Cependant il contient toujours une petite quantité de fer et d'oxygène dont il fallait essayer de le débarrasser pour certains usages scientifiques.

Notamment l'absence de fer est d'une importance capitale dans les études de perméabilité magnétique.

Si le fer ne peut être éliminé du produit du commerce, il faudra trouver le moyen de former le titane dans des appareils exempts de fer et s'efforcer aussi d'éviter l'introduction de toute impureté, même de l'oxygène.

C'est ce que je fus amené à faire dans la suite et j'observai des résultats inattendus.

3^b On sait que pour rechercher de faibles quantités de titane on emploie généralement la réaction de Classen, qui consiste à ajouter de l'eau oxygénée dans la liqueur sulfurique étendue du produit où l'on cherche le titane. Ce dernier se manifeste par une coloration jaune-orange analogue à celle du bichromate; on devait se demander si cette solution ne donne pas de sels cristallisés de peroxyde de titane : c'est ce que j'ai cherché à savoir.

Au cours de mes recherches, plusieurs chimistes communiquèrent le résultat de leurs travaux sur le même problème. Mais notre technique étant différente, mes expériences pouvaient amener à des résultats différents : il ne fallait pas y renoncer. Pour ma part, ce travail m'a pris un temps considérable et ne semble pas près d'être terminé, mais les analogies qui découleront de cette étude montreront que la série de composés qui s'y rattachent est à peine entrevue, tandis qu'un examen superficiel pouvait faire considérer ce travail comme terminé.

4^o Dans les différents échantillons d'acide titanique que je me procurais dans le commerce comme matière première nécessaire à la fabrication des composés titaniques, je fus amené à constater que l'acide titanique hydraté (non calciné) contenait de grandes quantités d'ammoniac. Ce fait me fit mettre en doute l'affirmation que l'on rencontre dans tous les traités de chimie d'après laquelle une solution titanique chlorhydrique et sulfurique précipite, par les alcalis, de l'acide titanique pur et non un titanate alcalin. Je me suis proposé d'élucider cette question.

De l'examen même sommaire, de ces différents problèmes,

il résultait que la chimie du titane est encore incomplètement étudiée. Des recherches approfondies, avec tous les moyens modernes d'investigation de la matière, devaient être employées pour résoudre les questions qui paraissaient insolubles ou donner une solution plus satisfaisante aux problèmes qui semblaient résolus. C'est ce que j'ai voulu faire en étudiant quelques chapitres importants qui doivent être la base de l'étude du titane.

..

Mes recherches effectuées à l'*Institut de Chimie Appliquée* seront exposées dans l'ordre suivant :

OBTENTION DES MATIÈRES PREMIÈRES (*page 4*).

CHAPITRE PREMIER. — Préparation du titane métallique pur ; Préparation et formation des hydrures de titane solide et gazeux (*page 10*).

CHAPITRE II. — Préparation des oxydes inférieurs du titane TiO , Ti^3O^4 , Ti^2O^3 , Ti^3O^5 (*page 22*).

CHAPITRE III. — Préparation des persels de titane « cristallisés » ; Sulfates doubles complexes ; Détermination du degré d'oxydation des composés obtenus en liqueur acide en présence d'eau oxygénée (*page 43*).

CHAPITRE IV. — Fixation chimique des alcalis sur l'acide titanique (*page 54*).

APPENDICE. — Appareil à purification continue des gaz ; Appareil à densité pour les poudres minérales (*page 60*).

OBTENTION DES MATIÈRES PREMIÈRES

Avant d'entreprendre toute préparation relative à la chimie du titane, il est indispensable de préparer du chlorure de titane et de l'acide titanique parfaitement purs qui seront à la base de toutes les expériences.

PRÉPARATION DU CHLORURE DE TITANE ANHYDRE PUR

La méthode qui donne le produit le plus pur consiste à incorporer une partie d'anhydride titanique pur du commerce à 6 parties de sucre, puis à calciner le tout en commençant par carboniser à l'air dans une capsule de porcelaine et en terminant la calcination dans des creusets de porcelaine fermés.

La substance carbonisée, pulvérisée et placée dans un tube de porcelaine, chauffée à une température de 1.000° à 1.200° sera soumise à un courant de chlore sec.

Telle est la méthode que j'ai employée; elle m'a donné le chlorure parfaitement pur après agitation avec l'amalgamé de sodium.

Il reste en solution un peu d'oxychlorure de carbone dont je me débarrasse par un courant d'air sec (passé à travers une colonne à dessiccation continue).

Je n'ai pas constaté dans ce chlorure de titane les grandes quantités de chlorures de carbone qui restent quand la préparation est faite par le tétrachlorure de carbone.

On trouve facilement dans le commerce toutes les quantités désirables de tétrachlorure de titane préparé à partir du rutile et du tétrachlorure de carbone, depuis que M. le professeur Urbain a proposé le chlorure titanique pour faire du brouillard artificiel.

Il est donc utile de savoir purifier ce produit pour des recherches de chimie pure.

Les impuretés déjà signalées par Demarçay (*C. R.* 104-111, 1887) et Camboulive (*Thèse de pharmacie*, Paris, 1910) sont :

L'oxychlorure de carbone CoCl^2 (bt $+ 8^{\circ}$); le chlore; l'hexachlorure de carbone C^6Cl^6 (subl à 120°); l'oxychlorure de titane TiOCl^2 ; l'acide chlorhydrique; le perchlorure de fer; le chlorure de silicium (bt 57°).

Ces impuretés sont éliminées par une agitation en présence d'amalgame de sodium et une distillation fractionnée au Lebel entre 135° - 137° à la pression de 760 mm.

Or, en décomposant par l'eau 100 cm³ de chlorure de titane purifié de la manière précédente, j'ai obtenu 5 o/o d'un liquide plus lourd que l'eau, bouillant vers 118° - 122° , que j'ai caractérisé comme étant le tétrachlorure d'éthylène C_2Cl_4 ($\text{CCl}^1 = \text{CCl}^2$).

A ma connaissance cette impureté n'a pas été signalée dans les mémoires antérieurs.

Pour obtenir du tétrachlorure de titane ne contenant pas de chlorures de carbone, le fractionnement par distillation ne suffit pas, car les points d'ébullition sont trop rapprochés.

J'ai trouvé beaucoup plus efficace de chauffer le chlorure de titane à purifier vers 120° et d'y faire passer un courant d'air (séché sur une colonne à écoulement continu d'acide sulfurique, voir p. 60). Lorsque le niveau a baissé de $\frac{1}{10}$ les chlorures de carbone ont disparu.

Je termine la purification en maintenant pendant deux heures le chlorure de titane à l'ébullition au réfrigérant ascendant en présence de quelques grammes de poudre de *titane métallique*; il se forme un peu de trichlorure violet; le tétrachlorure de titane devient incolore. Il est conservé ensuite dans des tubes ou flacons fermés au chalumeau. On s'est demandé pour quelle raison le chlorure de titane impur garde toujours une coloration jaune même après distillation: l'expérience montre que la coloration jaune est due à la fixation du chlore. Pour le démontrer il suffit de faire arriver dans le TiCl_4 incolore un courant de chlore séché sur P_2O_5 : la coloration jaune se produit.

*
* *

Dans l'analyse du chlorure de titane du commerce on constate que souvent le produit, conservé dans un flacon mal

bouché, analysé par simple dosage de TiO^2 , donne plus de 100/100 de TiCl^4 ; la raison doit être cherchée dans le fait que l'humidité transforme TiCl^4 en TiOCl^2 soluble dans un excès de tétrachlorure de titane et plus riche en titane. Cet oxychlorure est séparé par distillation. En distillant à sec on obtient :



RECHERCHE DES TRACES DE FER DANS LE CHLORURE DE TITANE. PERFECTIONNEMENT DE LA MÉTHODE AU SULFOCYANURE.

On indique dans les dernières éditions des traités de chimie ou d'analyse (Moissan, t. 4, p. 325, 1905; Treadwell, t. 1, p. 116, 1910) que, pour déceler une trace de fer, on ajoute à une liqueur chlorhydrique quelques gouttes de liqueur de sulfocyanure alcalin, puis on agite et on rassemble la couleur rouge avec de l'éther. Dans ces conditions j'ai constaté que 1 cm^3 de liqueur contenant $\frac{1}{1.000}$ de milligramme de fer donne une coloration rose : c'est la dilution limite où le fer se décèle.

J'ai décuplé la sensibilité de la méthode en extrayant le fer de la liqueur à observer *avant* de la traiter par le sulfocyanure. A 5 cm^3 de liqueur contenant le fer, de préférence à l'état de chlorure, j'ajoute 5 cm^3 d'acide chlorhydrique pur, puis 10 cm^3 d'éther et j'agite dans un petit flacon muni d'un bouchon de verre, je laisse décanter quelques secondes et je retire l'éther à la pipette. La liqueur éthérée est mise en contact et agitée avec un cristal de sulfocyanure alcalin : elle donne une coloration rose avec $\frac{1}{10.000}$ de milligramme de fer par centimètre cube.

On fait toujours parallèlement un essai à blanc pour comparer les colorations.

Cette méthode est indispensable lorsqu'il s'agit de rechercher des traces de fer dans le titane, car le sulfocyanure de titane est soluble dans l'éther avec une légère coloration orange. Il est donc nécessaire d'extraire les traces de perchlorure de fer à l'éther avant d'essayer la réaction du sulfocyanure.

En général, il est très important de pouvoir déceler des traces infimes de fer et on ne saurait trop augmenter la sensibilité de la méthode quand on sait que pour toutes les mesures faites avec la balance magnétique le fer est l'élément perturbateur le plus puissant. Curie (*Œuvres de P. Curie*, p. 255, 1908, *Société de Physique*) a constaté que $\frac{1}{1.000.000}$ de fer fausse les résultats de 10 o/o dans la détermination de la constante K.

PRÉPARATION DE L'ANHYDRIDE TITANIQUE PUR

Pour obtenir quelques centaines de grammes d'acide titanique pur sans fer, j'ai essayé les différentes méthodes indiquées par les ouvrages de chimie. Toutes partent des solutions sulfuriques de titane; il est presque impossible de laver et de filtrer sur de grandes quantités les précipités obtenus. Les méthodes d'élimination du fer les plus employées sont les suivantes :

1^o Par le sulfhydrate d'ammonium et l'anhydride sulfureux. Le sulfite d'ammonium en excès que l'on produit au sein de la bouillie d'acide titanique chaude forme un thionate de fer soluble (Berthier, *An. ch. ph.* (3) 7, 83, 1842).

2^o Par ébullition d'une solution sulfurique étendue en présence d'un courant d'anhydride sulfureux (Marignac, *An. ch. ph.* (4) 3. 5. 1864); le fer à l'état ferreux reste dissous, mais la précipitation titanique est incomplète;

3^o En précipitant le fer par l'ammoniaque et le sulfure

d'ammonium en liqueur tartrique qui maintient l'acide titanique en solution (H. Rose, *Ann. ch. ph.* (3) 15. 290. 1845);

4° En faisant passer un courant de chlore ou de gaz chlorhydrique sur de l'anhydride titanique pour éliminer le fer (Friedel et Guérin, *Bl. Soc. chim.* (2) 23. 289. 1875).

Toutes ces méthodes peuvent donner de bons résultats sur quelques grammes de substance, mais elles sont inapplicables pour obtenir rapidement 500 g. d'anhydride titanique.

La méthode que j'ai employée consiste à précipiter le tétrachlorure de titane chimiquement pur incolore, facile à obtenir, par un excès d'eau à l'ébullition et à laver par décantation jusqu'à ce que le précipité devienne colloïdal. On versera graduellement 500 cm³ de TiCl_4 dans cinq litres d'eau. La précipitation durera deux ou trois heures au bain-marie à 100° (Merz, *Bull. Soc. chim.* 7. 400. 1867). Un *perfectionnement* important pour débarrasser l'hydrate d'acide titanique de l'acide chlorhydrique restant, sera de verser la bouillie dans un sac en parchemin et de dialyser jusqu'à disparition des traces de chlore. Ayant décanté le plus possible de liquide surnageant, on essorera et on fera dessécher à froid la bouillie obtenue. On obtiendra ainsi l'acide titanique hydraté facilement soluble dans les acides.

Si on veut obtenir l'anhydride, on calcinera vers 950°.

Lorsqu'on possède une solution aqueuse chlorhydrique d'acide titanique, la meilleure méthode d'*élimination du fer* sur une petite quantité est une extraction à l'éther qui emporte le perchlorure de fer; on construit facilement un appareil à extraction de liquide en modifiant l'appareil de Soxhlet; on double la hauteur du tube; le tube étroit pour le retour de l'éther dans le ballon est soudé pour siphoner à mi-hauteur; un entonnoir cylindrique à longue tige amène au fond du tube, l'éther condensé qui agitera la colonne de liquide à épuiser. Le robinet à la base du réservoir permet de vérifier que l'épuisement est terminé.

On peut également extraire le chlorure ferrique par l'éther

à l'aide d'un entonnoir à brome avec robinet à pointeau, seul système qui n'introduit pas de graisse dans le liquide.

PRÉPARATION DE L'ACIDE TITANIQUE EXEMPT DE FER, A PARTIR DE L'ACIDE HYDRATÉ DU COMMERCE

On dissoudra l'hydrate du commerce dans l'acide chlorhydrique concentré en léger excès à une température ne dépassant pas 50°. On oxydera avec un léger courant de chlore pendant quelques minutes, puis ayant dilué pour avoir une concentration d'environ 10 o/o de TiO_2 , on fera une extraction à l'éther des traces de perchlorure de fer. Lorsque la dernière extraction ne donnera plus de réaction rose au sulfocyanure de potassium, on aura la certitude qu'il ne reste qu'une quantité de fer inférieure à $\frac{1}{10\ 000}$ de milligramme par centimètre cube, de telle sorte qu'aucun réactif ne pourra plus le déceler.

L'acide titanique du commerce, tiré du chlorure, ayant été obtenu par une précipitation à l'ammoniaque et seulement desséché, contient « toujours » de l'ammoniac. Pour le purifier il faut le dissoudre dans HCl concentré et hydrolyser la liqueur claire par un grand excès d'eau à chaud.

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DU TITANE

HISTORIQUE

Plusieurs préparations du titane ont été données jusqu'à ce jour, mais sans chercher à exclure toutes les causes d'impureté.

La décomposition du fluotitanate de potassium par le

sodium dans un courant d'hydrogène a donné à Wöhler et Deville (*C. R.* 45, 480, 1857) une poudre noire amorphe.

Cette expérience a été reprise par A. Schneider (*Zeit. An. Chem.* 8, 81, 1896) qui a constaté que le titane ainsi préparé contient de l'hydrogène.

Moissan (*C. R.* 120, 290, 1895) a réduit l'anhydride titanique par le charbon au four électrique : il a obtenu du titane contenant du carbone.

L'aluminothermie employée par Stavenhagen et Shuchard (*B.* 35. 909. 1902) n'a pas donné de titane pur, mais seulement des alliages.

Stahler et Bachran (*B.* 44. 2906, 1911) en étudiant l'action de l'hydrogène sur le tétrachlorure de titane jusqu'à 1100° ont obtenu une substance pulvérulente contenant 94,4 o/o de titane.

L'industrie prépare le titane, pour les usages techniques, en électrolysant des sels doubles fusibles à basse température.

La préparation qui a donné les meilleurs résultats est celle de Nilson et Petterson (*Ann. Ph. et Chem. Pogg. 2^e série, IV*, 566, 1878); elle consiste à traiter le chlorure anhydre (TiCl_4) par le sodium dans une bombe en fonte qu'on chauffe au rouge. Les accidents étant assez fréquents par suite de la violence de la réaction, cette méthode a été perfectionnée par Hunter (*Am. chem. Soc.* 32. 330, 1910), qui a remplacé la bombe de résistance inférieure par une bombe en acier, avec couvercle vissé et serré, qui a été au préalable essayée pour résister à une pression de 40.000 kg. : une opération donne une centaine de grammes. C'est la meilleure méthode connue ; le métal est presque pur.

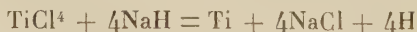
Il ne semble pas dans toutes ces préparations qu'on ait cherché à éliminer totalement le fer. A vrai dire, le fer en petite quantité ne gêne nullement dans la plupart des expériences ; il n'en est pas de même pour les études de perméabilité magnétique qui prennent chaque jour plus d'importance.

PRÉPARATION DU TITANE PUR

La préparation du titane sans impuretés ne peut être obtenue qu'à l'aide de produits purs et dans des appareils exempts de tous les éléments que l'on veut éviter, car on ne peut pas dans l'état actuel de nos connaissances purifier du titane impur.

J'ai essayé d'extraire le fer combiné au titane et j'ai constaté qu'il est impossible de les séparer. L'acide acétique froid ou chaud n'attaque pas le titane impur. J'ai traité une prise d'essai de 10 g. de titane du commerce, finement porphyrisé, par 200 cm³ d'acide chlorhydrique au 1/3, à une température de 20° et avec une agitation mécanique par barbotage d'air ; j'ai fait des essais sur la poudre non encore dissoute toutes les deux heures. J'ai toujours trouvé du fer. Après 10 h. de contact, il ne restait plus que 1/2 g. de métal dans lequel j'ai encore nettement caractérisé le fer.

Le titane du commerce de différentes origines contient toujours du fer. Afin d'obtenir du titane parfaitement exempt de *fer*, de silicium, d'oxygène, j'ai pensé que l'hydrure de sodium (Moissan, *C. R.* 134, 18, 1902 et *C. R.* 136, 591, 1903) pourrait provoquer la réduction complète du chlorure (TiCl⁴) au voisinage de 400° (température de formation de NaH) et que la basse température où s'amorce la réaction permettrait un montage d'appareil en verre des plus simples en évitant l'introduction de tout élément étranger dans le métal obtenu. C'est ce que l'expérience a confirmé.



La faible température exigée a permis de réaliser cette préparation dans un appareil en verre fusible (verre de Thuringe) où chaque partie est facile à souder à la suivante.

Le schéma ci-dessous indique les avantages de l'appareil que j'ai imaginé et qui m'a donné d'excellents résultats.

Le courant d'hydrogène (prép. p. 24) qui arrivera par P^2O^5 traversera le tube chauffé dans un sens ou dans l'autre ; car le courant est réversible grâce à un jeu de quatre robinets. La protection du sodium et des produits de la réaction est parfaite.

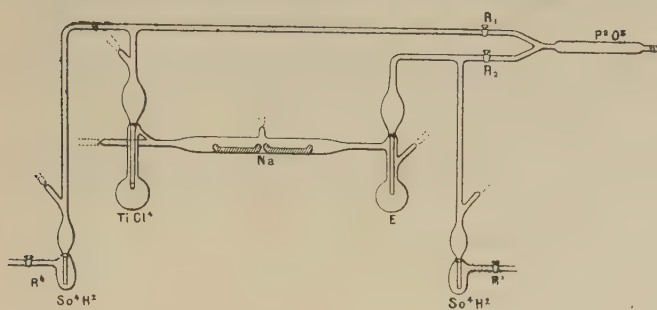


Figure 1.

tement assurée par un enduit de *chlorure de sodium* fondu, épais de 10 à 15 mm., recouvrant l'intérieur des nacelles de porcelaine. Cette précaution a une importance capitale ; car, jusqu'à présent, toutes les opérations de réduction de chlorure de métalloïde que mes devanciers ont essayées par le sodium ont échoué par suite de l'attaque des récipients dans lesquels on opérait ; la substance des récipients introduisait manifestement des impuretés considérables, ce qui a été très nettement constaté par Moissan (*Ann. Ch. et Ph.* (7) 9. 300, 1896), par Vigouroux (*Ann. Ch. et Ph.* (7) 12. 153. 1897) et par beaucoup d'autres savants.

L'appareil entièrement monté avec les parties tangentes au pointillé ouvertes, on sèche à chaud par un courant d'anhydride carbonique, puis, après refroidissement, on introduit :

1° L'acide sulfurique pur, qui forme deux soupapes étanches aux extrémités de l'appareil ;

2° Le sodium ;

on fait passer un courant d'anhydride carbonique pen-

dant qu'on introduit le sodium afin qu'il n'entre pas d'air humide dans l'appareil. Le tube de 40 mm. de section qui contient les nacelles porte, soudé au milieu de sa longueur, un tube de 20 mm. de section sous lequel on fait mouvoir les nacelles pour les emplir de sodium parfaitement inoxydé. Pour introduire le sodium qui a déjà été purifié par distillation dans le vide, on le coupe en bâtons capables de rentrer dans un gros tube à essai; ce tube a été étiré pour être introduit, à la manière d'un entonnoir, dans le tube de 20 mm. On vérifie que le courant d'anhydride carbonique est assez rapide pour qu'on puisse juste compter les bulles dans un barboteur. On ferme sommairement tous les orifices sauf celui par lequel on fait entrer le sodium, puis on chauffe avec la flamme d'un bec Bunsen le tube entonnoir contenant le sodium. Celui-ci coule rapidement dans les nacelles; l'oxyde de sodium restant adhère aux parois du tube entonnoir. En P, dans le prolongement du tube à réaction, on a introduit provisoirement au milieu d'un bouchon de liège, un fil de cuivre recourbé qui sert à manœuvrer les nacelles pour que chacune contienne le plus possible de sodium. Il faut ensuite fermer le tube par où l'on a introduit le sodium: c'est la seule difficulté, car il faut bien prendre soin de ne pas introduire la moindre trace d'humidité. Pour cela, un vif courant d'anhydride carbonique passant toujours; on introduit dans le tube central un autre tube qui entre à une profondeur de 5 à 10 mm. comme un piston; on chauffe lentement au chalumeau à main jusqu'à fusion et soudure partielle des deux tubes, on tire alors le verre verticalement jusqu'à fermeture du tube opposé aux nacelles; on chauffe encore doucement et longtemps, pour que le tube se refroidisse très lentement.

3° On introduit enfin le chlorure de titane dans un des ballons; on ferme tous les orifices au chalumeau sauf le prolongement des robinets.

Le remplissage terminé, on déplace alors CO^2 par H; quand

l'appareil est plein d'hydrogène on chauffe le tube, reposant sur une gouttière en cuivre, soit par un bain d'air chaud, soit électriquement ; un thermomètre à pression intérieure, ou un pyromètre placé près du tube marque aux environs de 420° ; une partie de la chaleur est conduite près des ballons par un prolongement de la gouttière afin que la dénivellation de température soit graduelle. L'hydrure de sodium se forme lentement ; le sodium se recouvre d'un dépôt blanc. On a pris la précaution de faire arriver un courant d'hydrogène ne passant pas par le ballon à TiCl^4 , car on obtiendrait alors un enduit noir de TiCl^2 sur le sodium, qui empêcherait la réaction ultérieure, à basse température.

Après deux heures de chauffage en présence d'hydrogène on change le sens du courant et on chauffe le chlorure de titane à l'ébullition. Le rendement le meilleur en métal est obtenu en arrêtant le courant d'hydrogène à partir du moment où les premières vapeurs de chlorure provoquent l'incandescence ; on amènera le plus rapidement possible (par ébullition) d'abondantes vapeurs de TiCl^4 jusqu'à ce que l'incandescence cesse.

Le chlorure qui n'a pas réagi va se condenser dans le ballon froid : une partie du chlorure est réduit en TiCl^3 et TiCl^2 par l'action de l'hydrogène et par l'action du titane.

S'il on veut récupérer toute trace de chlorure entraîné par l'hydrogène on placera entre le ballon à distiller et la soupape sulfurique un tube en U refroidi par l'anhydride carbonique et l'acétone.

Aussitôt qu'on arrêtera l'ébullition du chlorure de titane, il faudra ouvrir le robinet à hydrogène pour rétablir la pression atmosphérique, afin d'éviter toute rentrée d'air sur le métal chaud.

L'opération est terminée lorsqu'il n'y a plus d'incandescence dans les nacelles ; on laisse alors refroidir sous pression d'hydrogène, puis on coupe les deux extrémités du tube où s'est produit la réaction. On sort les nacelles et on

sépare le revêtement (NaCl) où le produit de la réaction se trouve incrusté ; on le traite à froid successivement par l'alcool pour dissoudre Na s'il en reste, et par l'acide chlorhydrique à 10 o/o. On termine par un lavage sur filtre à l'eau pure jusqu'à disparition des traces de chlorure. On sèche dans un courant de gaz carbonique à 100° et on obtient finalement une poudre cristalline grise de titane exempte de toute impureté.

Il est extrêmement difficile d'obtenir de la sorte du titane qui ne contienne pas d'hydrogène ; aussi, la dernière précaution pour avoir le titane parfaitement pur consistera-t-elle à le chauffer sous le vide de la trompe à mercure vers 800° dans l'appareil indiqué page 20.

L'*analyse qualitative* a été faite tout particulièrement pour la recherche des traces de fer. Dans ce but la solution de titane, peroxydée, est additionnée d'acide chlorhydrique concentré et d'éther ; après agitation, l'éther est décanté et mis en présence de quelques cristaux de sulfocyanure de sodium saturé. Le $\frac{1}{10.000}$ de milligramme de fer donnerait à l'éther une coloration rose très nette. Ce titane ne contient pas trace de fer.

L'*analyse quantitative* est faite par dissolution du titane au bain-marie dans l'acide chlorhydrique bromé ; la liqueur étendue est précipitée par l'ammoniaque et portée à l'ébullition. Le précipité, filtré, lavé et calciné, donne TiO_2 pur. Cette préparation du titane pur s'applique entièrement au tétrachlorure de vanadium qui a donné les mêmes résultats à la même température. Au moment de la dessiccation des produits obtenus il est *indispensable* d'opérer dans un courant d'anhydride carbonique sec, si l'on veut éviter l'inflammation spontanée du métal divisé en présence de l'air à 100°.

*
*
*

Hydruure de titane. — Des échantillons particulièrement « noirs » ont éveillé mon attention sur la manière de conduire l'opération pour faire absorber au titane naissant le maximum d'hydrogène. Si le courant d'hydrogène est très rapide au moment de l'entraînement des vapeurs de TiCl^4 sur l'hydruure de sodium, on remarque une absorption d'hydrogène intense au moment de l'incandescence, puis formation d'une grande quantité de chlorure violet. Il se forme alors un *hydruure de titane solide*. Pour l'obtenir exempt de titane métallique, il suffira de laisser la température s'abaisser au-dessous de 350^0 et de faire passer, à l'aide du courant d'hydrogène, des vapeurs de chlorure de titane (TiCl^4) sur les nacelles ; l'hydruure reste inaltéré.

Il se produit la réaction suivante :



Cette réaction a été réalisée même avec le TiCl^4 liquide au contact du titane en poudre en tube scellé à 250^0 .

Après purification du produit de la réaction, comme pour le titane, la poudre noire mat d'hydruure, sans reflet métallique, est prête pour l'analyse.

Le composé noir mat que je considère comme un hydruure de titane a été maintenu sous le vide de la trompe à mercure (l'appareil qui m'a servi est décrit à la fin de ce chapitre) dans une nacelle de quartz placée dans un tube de porcelaine chauffé par une spirale de nichrôme.

Le dégagement d'hydrogène a commencé à 380^0 ; comme il était très lent, j'ai élevé la température jusqu'à 525^0 et l'ai maintenue pendant 10 heures, la trompe à mercure continuant toujours à faire le vide. Il se dégage ainsi les $4/5$ de l'hydrogène fixé ; il y a arrêt complet du dégagement après 2 heures de chauffage.

J'ai élevé la température jusqu'à 800^0 : il se produit alors un dégagement supplémentaire de $1/5$ de l'hydrogène total,

mais la nacelle et l'intérieur du tube de porcelaine se recouvrent alors d'un long miroir de titane; il y a donc dégagement d'hydrogène titané gazeux qui est dissocié par la chaleur.

Deux expériences ont donné des résultats semblables, qu'on emploie une nacelle en quartz ou une nacelle en alumine.

Analyse de TiH^x par mesure de l'hydrogène dégagé dans le vide de trompe à mercure après avoir chauffé dans un tube de porcelaine jusqu'à 800^0 (voir appareil page 20).

1^o Masse de l'hydrure de titane (1^{re} expérience) . 217 mg.

Volume d'hydrogène dégagé mesuré sur l'eau à

23^o sous 75,4 mm. 71 cm³

Masse de l'hydrogène. M

$$M = 71 \text{ cm}^3 \times 0,001293 \times 0,0695 \times \frac{1}{1 + \frac{23}{273}} \times \frac{75,4 - 2,08}{76}$$

$$M = 5 \text{ mg. } 6.$$

Masse du titane par différence : $217 - 5,6 = 211,4$.

Formule de TiH^x solide :

$$Ti \frac{211,4}{47,8} H \frac{5,6}{1} = Ti^{4,4} H^{5,6} = Ti^4 H^5$$

La pesée du titane restant dans la nacelle de porcelaine donne 207 mg. au lieu de 211,4 trouvés par différence en calculant le poids de l'hydrogène connaissant le volume dégagé. Ces 4 mg. 4 sont du titane déposé à l'intérieur du tube de porcelaine.

La perte totale en H et Ti de dissociation est . . . 10 mg.

2^o Masse de l'hydrure (2^e expérience) 104 mg.

Volume d'H dégagé mesuré sur l'eau à 23^o sous

756 mm. Hg. 30 cm³.

Masse de l'hydrogène. M

$$M = 30 \times 0,001293 \times 0,0695 \times \frac{1}{1 \times \frac{23}{273}} \times \frac{75,6 - 2,08}{76}$$

$$M = 2 \text{ mg. } 4.$$

Masse de titane par différence : $104 - 2,4 = 101 \text{ mg. } 6.$

Formule du TiH^x solide :

$$\text{Ti} \frac{101.6}{47.8} \text{H} \frac{2.4}{1} = \text{Ti}^{2.1} \text{H}^{2.4} = \text{Ti}^4 \text{H}^5$$

Masse de la nacelle pleine après chauffage . . . 3 g. 308

Masse de la nacelle pleine avant chauffage . . . 3 g. 313

La pesée du titane restant dans la nacelle de porcelaine donne 99 mg. au lieu de 101 mg. 6 trouvés par différence (en calculant le poids du volume d'hydrogène dégagé par chauffage). Ces 2 mg. 6 sont déposés à l'intérieur du tube de porcelaine et sur la nacelle. La perte totale de l'hydrure de titane en hydrogène et titane est de 5 mg. pour cette opération.

L'appareil indiqué page 20 servira pour l'analyse de l'hydrure de titane solide. On pourra constater au cours de ces expériences que *le titane chauffé jusqu'à 900° dans l'hydrogène ne l'absorbe pas* contrairement à l'opinion répandue dans les ouvrages de chimie. Le titane, au moment de sa formation, peut absorber des quantités considérables d'hydrogène qu'il perd de 350° à 800° dans le vide, mais le phénomène n'est pas réversible.

Ces expériences peuvent être considérées comme la base d'une *méthode générale* de préparation de métaux ou d'hydrures dans le plus grand état de pureté. Ce travail sera poursuivi pour séparer l'hydrogène titané gazeux.

APPAREIL POUR CHAUFFER UNE SUBSTANCE DANS UN TUBE DE PORCELAINE DANS LE VIDE OU DANS UN GAZ EN MESURANT L'ABSORPTION OU LA DISSOCIATION

Cet appareil longuement étudié permet non seulement les opérations courantes de chauffage en tube ouvert ou fermé, mais encore la mesure des phénomènes de dissociation susceptibles de se produire au cours d'une expérience, par con-

séquent l'observation des variations de pression et de température.

Il m'a servi pour chauffer les mélanges d'oxyde et du

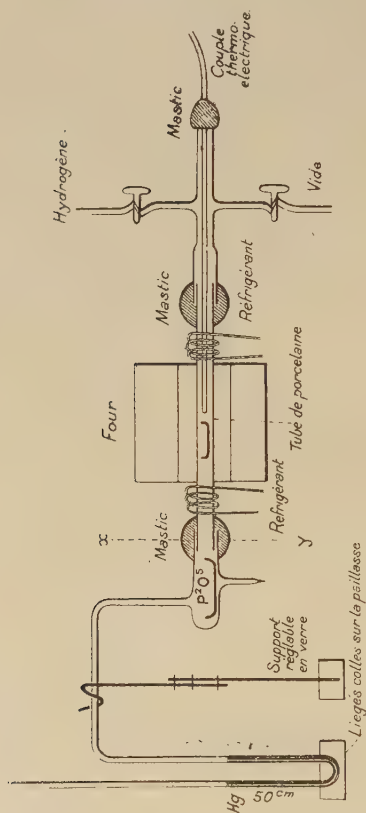


Figure 2.

métal correspondant dans le vide (fig. 2), pour vérifier l'action de l'hydrogène sur le titane et pour dissocier l'hydruide de titane solide.

Pour différents essais, la seule partie à gauche de X. Y. est déplacée afin d'introduire la nacelle contenant la substance à étudier; tout le reste de l'appareil reste fixe.

L'appareil monté est d'une étanchéité parfaite : les raccords qu'il est impossible de souder entre eux sont faits d'un épais lut de mastic Gollaz pour fixer le verre sur la porcelaine ou le verre sur le quartz;

mais les tubes en verre fusible sont toujours réunis entre eux par soudure autogène. Le four est maintenu par un support en fer.

Toutes les parties légères de l'appareil sont tenues par des supports en verre à hauteur réglable fabriqués avec deux

baguettes de verre, un bouchon de liège et trois petites briques coupées sur du tube de caoutchouc. Ces supports sont peu encombrants, solides, facilement fabriqués au laboratoire et d'une souplesse, d'une élasticité qui enlèvent toute fragilité au montage et au démontage.

La figure donne tous les détails de construction de l'ensemble de l'appareil et évite une description ennuyeuse.

Pour les températures inférieures à 1100° , j'ai employé un four à résistance de nichrome en rubans, comme on les construit actuellement dans tous les laboratoires et de résistance telle qu'un courant de 110 volts ne laisse passer que 5 ampères; directement sur un tube de porcelaine imperméable aux gaz, verni à l'intérieur et à l'extérieur, on enroule sur une longueur de 28 cm. au maximum un ruban de 4 ohms de résistance par mètre, chaque spire étant écartée d'un millimètre; on doit avoir une longueur nue d'au moins 12 cm. à chaque extrémité sans enroulement sur le tube. Le ruban sera fixé de chaque côté par 5 ligatures indépendantes en fil de fer. L'extrémité du ruban qui doit servir à amener le courant et à établir les contacts est formée de quatre lames de nichrome pour éviter l'échauffement. Le ruban enroulé autour du tube de porcelaine est enduit d'un lait d'aluminate de chaux, à l'aide d'un pinceau; on laisse sécher et on recommence pour obtenir un dépôt de 2 mm. d'épaisseur tel que le conseille M. le Professeur Guntz.

On recouvre ensuite le tout d'un tube de terre cuite ménageant un intervalle annulaire de 5 cm. au moins. On remplit l'intervalle avec de l'aluminate de chaux sec, puis on ferme les deux extrémités annulaires avec du gros cordon d'amiante ou du carton d'amiante épais.

Le tube de terre est isolé extérieurement par un enroulement de cordon calorifuge isolant d'amiante ou de laine de verre grossière.

Pour les températures de 1200° à 1750° , j'ai employé un

four analogue à ceux de Verneuil, à flamme spirale de gaz d'éclairage et d'air soufflé à 500 g. par cm^2 .

J'en ai modifié la forme assez profondément pour qu'une description soit nécessaire ; on la trouvera page 37.

Le couple qu'on introduit dans le tube de porcelaine à côté de la nacelle chauffée est protégé par un tube en porcelaine ou en alumine. On doit abandonner le quartz pour toutes les expériences au-dessus de 1200° , car il se transforme en trydimite cristallisée et friable, comme M. Le Chatelier l'a signalé.

Pour que la porosité éventuelle des petits tubes de quartz, de porcelaine ou d'alumine, ne cause aucune perturbation quand on fera le vide, il est utile de ménager un petit orifice sur la partie froide du tube du couple à l'intérieur du gros tube de porcelaine : la soudure du couple ne sera pas altérée si l'on opère dans le vide ou dans l'hydrogène.

CHAPITRE II

LES OXYDES INFÉRIEURS DU TITANE

Le seul oxyde de titane qu'on puisse obtenir facilement et parfaitement pur est l'anhydride titanique TiO_2 . C'est à partir de ce composé qu'on a essayé de préparer les oxydes moins oxygénés.

Une grande incertitude règne sur ceux-ci :

La plupart sont supposés, mais aucune préparation nette n'est affirmée sans contestation.

Cependant deux méthodes de réduction très fécondes ont été expérimentées sur l'anhydride titanique :

- 1° La réduction par l'hydrogène ;
- 2° L'action des métaux avides d'oxygène.

Nous les examinerons successivement.

RÉDUCTION DE L'ANHYDRIDE TITANIQUE PAR L'HYDROGÈNE

Historique. -- La réduction de l'anhydride titanique par l'hydrogène a causé une surprise aux savants qui ont étudié ce problème : tous ont espéré obtenir Ti^2O^3 , mais on n'a pas pu se mettre absolument d'accord, car cette réduction est difficile et les résultats s'éloignent le plus souvent des oxydes dont on connaît les sels.

On voit par la suite que les formules différentes publiées et leurs commentaires exigeaient une reprise de la question, avec les nouveaux moyens de travail que nous possédons aujourd'hui, en particulier, la facilité d'obtenir des températures de 1000^0 à 1750^0 .

Ebelmen (*Ann. Ch. Ph.* (3) 20. 392. 1847) fit agir l'hydrogène sec sur l'anhydride titanique dans un tube de porcelaine chauffé au rouge cerise. La nacelle de platine contenant l'oxyde fut retirée trois fois pour une division parfaite de la substance et introduite dans le tube pour trois réductions successives. Il obtint Ti^3O^5 amorphe.

Sainte-Claire Deville (*C. R.* 53. 163, 1861) a réduit l'anhydride titanique par l'hydrogène au rouge vif et a obtenu Ti^3O^5 .

S.-C. Deville et Debray (*C. R.* 82. 1077. 1876) ont fait agir un courant d'hydrogène chargé de gaz chlorhydrique sec sur l'anhydride titanique chauffé au rouge vif, le gaz HCl jouant le rôle de suprême desséchant et provoquant la cristallisation. L'oxyde obtenu fut Ti^3O^5 cristallisé.

Friedel et Guérin (*Ann. Ch. Ph.* (5) 8. 24. 1876) cherchant à déterminer la formule d'un oxychlorure de titane firent agir les vapeurs de tétrachlorure de titane sur l'anhydride titanique chauffé au rouge vif dans un courant d'hydrogène. En même temps que l'oxychlorure TiO^2Cl^2 , ils obtinrent des cristaux violets de sesquioxyde de titane (Ti^2O^3).

Friedel et Guérin expliquent cette formation comme une réduction de l'anhydride titanique par l'hydrogène ; ils con-

sidèrent que le tétrachlorure de titane joue le rôle de desséchant pour l'hydrogène et favorise la formation des cristaux dans une réaction qui doit donner Ti^2O^3 .

Un examen approfondi et une connaissance intime des oxydes du titane fera donner à ce phénomène chimique une explication toute différente.

Pfordten (*Lieb Ann. Ch.* 237. 201. 1887) a fait agir l'hydrogène sec sur l'anhydride titanique chauffé au rouge : il obtient un oxyde de composition Ti^7O^{12} .

Soltmann (*Thèse Berne*, 1903) confirme les résultats de Pfordten et trouve que la réduction de l'anhydride titanique par l'hydrogène à haute température donne l'oxyde Ti^7O^{12} .

Sabatier (*Bull. Soc. Chim.* (3) 7. 505. 1892) ayant réduit l'anhydride titanique par l'hydrogène a considéré l'oxyde obtenu comme Ti^2O^3 .

..

J'ai répété ces diverses expériences. Opérant à partir de 900^0 , puis élevant la température jusqu'à la fusion du platine (1750^0) j'ai fait ainsi toute une série d'essais et j'ai toujours obtenu des oxydes bleus foncés de composition très voisine de Ti^3O^5 , mais jamais un qui put approcher de Ti^2O^3 .

Pour obtenir de l'hydrogène pur nécessaire à la réduction j'emploie un appareil Sainte-Claire Deville à dégagement continu. Le tiers du flacon A est rempli de tournure de cuivre bien lavée, le volume restant contient du zinc pur. Dans l'autre flacon B se trouve de l'acide sulfurique pur à 20 o/o en poids et de l'eau.

Le contact cuivre-zinc suffit pour établir un couple et provoquer le dégagement d'hydrogène sans qu'il soit nécessaire d'ajouter aucun autre réactif catalyseur. On peut employer également les bombes à hydrogène électrolytique du commerce.

La dessiccation de l'hydrogène est obtenue d'une manière parfaite par une colonne à effet continu décrite p. 60, alimentée par de l'acide sulfurique pur concentré.

Les traces d'azote, d'oxygène, de soufre, etc., sont arrêtées dans un tube de quartz *épais* contenant de la tournure de cuivre mélangée de ruban de magnésium qu'on chauffe sans précaution spéciale vers 800° ; l'hydrogène est maintenu à une pression supérieure à 20 cm. d'eau.

Le gaz pur et sec passe sur une colonne de sodium en fil de 60 cm. de longueur avant d'entrer dans un tube en porcelaine dure, verni extérieurement et intérieurement, qui contient une nacelle remplie à moitié d'anhydride titanique *récemment calciné et aussi bien divisé que possible*. Les extrémités du tube de porcelaine en dehors du four sont refroidies par des tubes de plomb que traverse un courant d'eau froide : ces manchons réfrigérants sont très efficaces. L'entrée de l'hydrogène H a lieu par un tube à trois voies dont la partie la plus large P recouvre le tube de porcelaine ; un tube amène le couple près de la nacelle ; le tube soudé perpendiculairement est réservé pour le courant gazeux H. Du côté de la sortie des gaz se trouve un regard qui permet de voir la nacelle (voir fig. 3). Les tubes de verre et de porcelaine qu'on ne peut souder ensemble sont réunis par un manchon de caoutchouc assez long.

Pour remplir l'appareil d'hydrogène, on fait le vide à la trompe à eau suivie d'une colonne desséchante, on amène l'hydrogène en ouvrant un robinet, on fait le vide de nouveau et on répète trois fois cette opération, ce qui demande vingt minutes environ.

Le chauffage du tube de porcelaine au-dessous de 1100° est obtenu par un four à tube à résistance de nichrome. Le chauffage de 1100° à 1750° est réalisé par un four à flamme spirale que j'ai construit en m'inspirant de ceux de Verneuil. La température peut monter jusqu'au ramollissement de la porcelaine (voir p. 37).

La réduction dure environ deux heures ; on la prolonge ainsi une heure après la disparition de toute trace de vapeur d'eau apparente.

On laisse refroidir en maintenant l'intérieur du tube sous pression d'hydrogène (en fermant simplement le robinet qui termine l'appareil).

Les réductions de l'anhydride titanique par l'hydrogène sec exigent que la substance soit présentée sur une grande surface et en couche mince, les éléments de la poudre étant aussi espacés que possible. Sans ces précautions qui sont recommandées pour toutes les opérations analogues, les réductions sont très incomplètes, ainsi que je l'ai constaté un grand nombre de fois.

Il n'est pas nécessaire de réduire à trois reprises différentes, comme le recommande Ebelsen, quand le contact de l'hydrogène est parfait; la preuve se trouve dans les résultats ci-dessous qui sont tous choisis parmi des expériences où l'oxyde n'a été chauffé qu'une seule fois.

Les résultats d'analyse par incinération montrent qu'on obtient toujours un oxyde dont la composition est voisine de Ti^3O^5 .

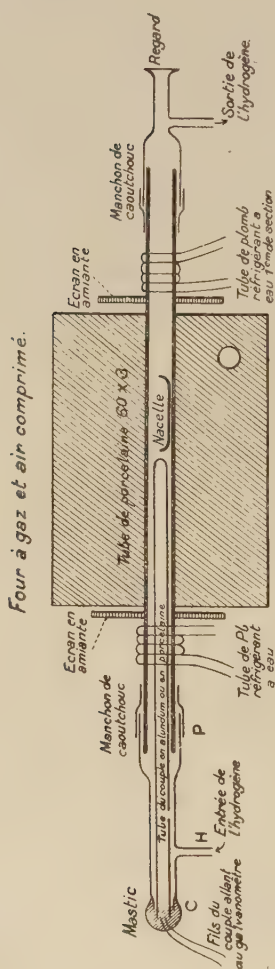


Fig. 3.

ANALYSE DE L'OXYDE BLEU

TiO ₂ réduit par l'H.	Prise d'essai en milligr	Perte par réduction.	Masse de l'oxyde bleu.	Composition de l'oxyde bleu obtenu.
Dans une nacelle de porcelaine 6 h. à 900°	434	28	406	Ti % 64,16 O % 35,84
Dans une nacelle de fer 3 h. à 1.000°	950	59	891	Ti % 64,11 O % 35,88
Dans une nacelle de nickel 2 h. à 1.200°	884	56	827	Ti % 64,19 O % 35,80
Dans une nacelle de platine 2 h. à 1.500°	1 085	69	1.016	Ti % 64,22 O % 35,77
Dans une nacelle de Platine 2 h. à 1.750°	250	16	233	Ti % 64,24 O % 35,75

En comparant la composition centésimale des résultats obtenus avec celle des différents oxydes de titane on est amené à conclure qu'ils correspondent à la formule Ti³O⁵.

La composition centésimale des différents oxydes du titane est :

	TiO ₂	Ti ₂ O ₃	Ti ₂ O ₅	Ti ₃ O ₄	TiO
Ti % . .	60,13	64,33	66,71	69,28	75,04
O % . .	39,86	35,66	33,28	30,72	24,95

La réduction qui a été poussée jusqu'à la fusion du platine (1.750°) a provoqué l'attaque de la nacelle de platine en donnant une masse frittée.

DISCUSSION SUR LA RÉDUCTION DE L'ANHYDRIDE TITANIQUE
PAR L'HYDROGÈNE

La réduction de l'anhydride titanique par l'hydrogène de 900° à 1.750° ne donne pas d'autre oxyde que Ti^3O^5 .

Il ne semble pas que cet oxyde possède les propriétés acides de l'anhydride titanique, car chauffé avec la magnésie, il ne donne pas de titanate de magnésium; on peut en séparer la magnésie par l'acide acétique.

C'est une poudre bleu foncé, amorphe, que l'on obtient cristalline quand elle est préparée en présence de gaz chlorhydrique.

La réduction incomplète obtenue par Pfordten et Soltmann ne peut être expliquée que parce qu'ils ont opéré dans des nacelles trop profondes sur de l'anhydride titanique insuffisamment divisé.

Un résultat bien antérieur à mes recherches m'a troublé :

C. Friedel et Guérin (*Ann. Ch. et Ph.* (5), 8, 38, 1876) ont obtenu du sesquioxyle de titane Ti^2O^3 en faisant passer un courant d'hydrogène chargé de tétrachlorure de titane sur l'anhydride titanique chauffé au rouge. Ils obtenaient en même temps l'oxychlorure.

Ces savants ont pensé qu'il y avait eu réduction de l'anhydride titanique par l'hydrogène et que le tétrachlorure avait joué le rôle de déshydratant en provoquant la cristallisation du sesquioxyle.

On doit se demander quel peut être le mécanisme de cette réaction quand on sait qu'il est impossible de réduire l'anhydride titanique par l'hydrogène pur au delà de Ti^3O^5 , ainsi que l'ont communiqué Ebelsen, Deville, Pfordten,

Soltmann et moi-même; l'association de l'hydrogène avec un déshydratant tel que le gaz chlorhydrique ne change rien à la composition de l'oxyde Ti^3O^5 mais le fait passer à l'état cristallin, quelle que soit la température à laquelle on opère.

La nature intime de la réaction Friedel-Guérin a été éclairée par des travaux récents : Stahler et Bachran, (*B.*, 44, 2906, 1911), ont montré que vers 1.000° l'action de l'hydrogène sur le chlorure de titane dans un tube de porcelaine chauffé produit une forte quantité de titane métallique. De plus, je prépare le sesquioxyde de titane en chauffant un mélange intime d'anhydride titanique et de titane métallique vers 1.000° (Billy, *C. R.*, 155, p. 777, 1912).

Ces deux résultats peuvent être rapprochés pour expliquer l'expérience de Friedel et Guérin et en donner une interprétation toute différente de celle de ces savants.

Le titane naissant (par l'action de l'hydrogène sur le chlorure de titane), au contact de l'anhydride titanique, a produit du sesquioxyde Ti^2O^3 . Le gaz chlorhydrique formé dans la réaction a provoqué l'état cristallin.

Cette interprétation n'est possible qu'après les études récentes auxquelles je me suis reporté et ne diminue en rien la valeur de l'expérience de Friedel et Guérin.

RÉDUCTION DE L'ANHYDRIDE TITANIQUE PAR LES MÉTAUX

Historique. — La réduction de l'anhydride titanique par le zinc a été indiquée par Kersten, (*An. Ph. et Ch. de Pogg.*, 50, 313, 1840); il a pensé qu'il se faisait un oxyde inférieur, parce que la masse devient bleue, mais il n'a donné aucun chiffre d'analyse.

Ses expériences sont des processus de réduction dans différentes conditions, avec ou sans addition de charbon pour modifier la couleur du pigment bleu obtenu.

Winckler, (*B.*, 23, 2660, 1890), a chauffé deux atomes de magnésium et une molécule d'anhydride titanique dans un courant d'hydrogène. Quand le mélange atteint le rouge il devient le siège d'une réaction violente avec incandescence et le magnésium distille. Il reste une masse brune que Winckler considérait comme un mélange de TiO^3Mg et TiO , mais *qu'on ne peut pas séparer*. Avec l'acide acétique concentré ou l'acide chlorhydrique dilué, il n'a pu enlever que le magnésium métallique et la magnésie qui s'y trouvait présente, mais il est impossible de séparer l'oxyde de titane du titanate de magnésium formé en même temps

Je dois ajouter à ce résumé historique de l'étude des oxydes inférieurs du titane la réduction partielle de l'anhydride titanique par le charbon.

Dès 1814, Laugier (*Ann. Ch. Ph.* (1), 89, 307, 1814) avait essayé de réduire l'anhydride titanique par le charbon ; il avait obtenu une poudre noire.

L'expérience au four électrique a été faite par Moissan, (*Ann. Ch. Ph.* (7), 18, 309. 1899); il obtint des cristaux noirs qu'il n'a pas analysés.

Réduction de l'oxyde violet (Ti^2O^3) par le magnésium

L'expérience de Winkler n'a donné qu'un mélange de titanate de magnésium et de protoxyde de titane impossible à séparer. J'ai répété cette expérience en partant d'un oxyde qui n'a plus les propriétés acides de l'anhydride titanique et qui ne pourra plus former avec la magnésie de titanate de magnésium. L'oxyde violet (Ti^2O^3), obtenu comme je l'ai indiqué page 32, sera intimement mélangé avec de la poudre de magnésium ; le mélange comprimé en cylindre sera placé dans une nacelle en fer ou en nickel. L'opération est faite dans un tube court de fer ou de nickel protégé contre la flamme du chalumeau par un tube de porcelaine.

Cette disposition est adoptée aussi parce que le magnésium attaque la porcelaine au rouge et que le tube se briserait en cours d'opération.

L'appareil disposé comme celui de la figure 2 est privé d'air par le vide de la trompe à mercure, ou maintenu dans un courant d'hydrogène. On chauffe au-dessus de 1.100° pour volatiliser le magnésium qui se condense dans les parties refroidies du tube métallique ; on attend le refroidissement complet pour retirer les produits de la réaction :



Après avoir porphyrisé et tamisé on enlève la magnésie par un lavage à l'acide acétique à 50 o/o. On lave à l'eau pure et on sèche.

Dans le vide ou en creuset brasqué, le protoxyde de titane obtenu est noir. Dans un courant d'hydrogène il prend une couleur brune.

L'analyse se fait par oxydation au-dessus de 900° d'un poids connu. On obtient les résultats suivants :

Masse de l'oxyde brun	Masse de TiO_2 formé	Composition de l'oxyde brun	
		trouvée	calculée
887 mgr.	1.098 mgr.	Ti % 74,41 O % 25,88	75,03 24,96

Le même oxyde est obtenu en traitant l'oxyde Ti_3O_4 par le magnésium dans les mêmes conditions que précédemment.

Ces oxydes sont préparés facilement par la méthode indiquée à la page 32.

Le choix de l'oxyde à réduire est déterminé par l'obligation de ne pas prendre d'oxyde ayant des propriétés acides comme TiO_2 , afin d'éviter une combinaison insoluble avec MgO formée dans la réaction.

Traitement de l'anhydride titanique par la poudre de zinc

J'ai essayé de désoxyder l'anhydride titanique par le zinc en poudre. L'opération est faite dans un double creuset, le creuset à réaction étant protégé par une couche de charbon pulvérisée qui l'enveloppe complètement. On chauffe lentement jusque vers 1.200° pendant 30 minutes ; une grande partie du zinc est volatilisée.

Quand le creuset est refroidi, on retire une poudre bleue qu'on traite par l'acide acétique à 50 o/o et on lave par décantation avec de l'acide acétique à 10 o/o jusqu'à élimination complète du zinc.

Mais contrairement à toute attente, l'analyse de la poudre bleue donne la « composition de l'anhydride titanique ». Ce phénomène n'est pas unique, car le rutil aciculaire de Madagascar est bleu-noir, et la synthèse du rutil cristallisé à partir du titanate de potassium en présence de gaz chlorhydrique et dans un creuset de charbon donne un produit bleu. Il y a eu vraisemblablement une réduction de l'anhydride titanique à la surface des particules, mais elle est infiniment faible, puisque l'analyse chimique ne peut pas la déceler.

NOUVELLE MÉTHODE GÉNÉRALE POUR LA PRÉPARATION
DES OXYDES MINÉRAUX PAR VOIE IGNÉE

Devant les grandes difficultés que j'ai rencontrées pour réduire l'anhydride titanique, j'ai dû sortir des routes classiques où l'étude de la chimie nous conduit et chercher de nouvelles voies.

On sait réduire des sels au maximum en laissant certaines solutions salines au contact d'un excès de métal.

C'est ainsi que je réduis le tétrachlorure de titane hydraté

par le titane métallique pour faire du trichlorure violet. Je me suis demandé si cette réduction qui réussit par voie humide se produirait aussi par voie sèche : la réponse est affirmative.

J'ai réduit le chlorure de titane anhydre par le métal. Enfin j'ai songé à réduire l'anhydride titanique par le titane métallique, ce qui a parfaitement réussi.

Les recherches bibliographiques, consultées après mes premières expériences, m'ont appris que Chênevix (*Soc. Roy. de Lond.*, 5 mars 1801) a le premier communiqué à une société savante une réduction analogue : il faisait agir, au rouge, le cuivre en barres métalliques, sur le peroxyde (CuO) pour obtenir le protoxyde (Cu^2O) ; l'excès de cuivre était enlevé mécaniquement ; c'était une expérience « qualitative ». L'auteur regardait avec raison cette expérience comme capitale, et cependant, elle n'a été ni reprise, ni perfectionnée, ni généralisée depuis plus de cent ans.

Pour obtenir le protoxyde de titane (TiO), je chauffe vers 1.500° un mélange intime d'anhydride titanique et de titane métallique en excès finement prophyrisé et passé au tamis n° 300 (maille de 0 mm. 1 de côté). La pulvérisation mécanique par broyeur à bille Davidsen (dans un cylindre) est excellente. Pour que le contact soit bien établi la poudre est comprimée avec une presse à pastiller, ou mieux, suivant le conseil de M. le professeur Urbain, avec une presse à filaments métalliques.

Ces comprimés ou ces gros filaments sont placés dans une nacelle de porcelaine ou d'alumine et introduits dans un tube de porcelaine dure.

Ils sont chauffés dans un appareil, figuré page 20, où le vide a été fait par la trompe à mercure.

Pour des opérations portant sur de grandes quantités et n'exigeant pas un rendement théorique, on pourra se servir d'un creuset de porcelaine placé dans un creuset quatre fois plus grand de porcelaine ou de terre réfractaire ; le creuset

intérieur sera enveloppé d'une couche de 5 cm. d'épaisseur au moins d'un mélange de rutile et de magnésium qui absorbera l'oxygène et l'azote avant l'arrivée au creuset de réaction, et la partie supérieure du creuset sera de plus couverte de poudre de charbon.

J'ai fait de la sorte, plus de cent opérations au creuset brasqué; en maintenant le creuset pendant 30 minutes à la température maximum exigée, l'opération est réussie. On laisse refroidir lentement. On retire une masse friable, facilement pulvérisable et très homogène; le traitement ultérieur se fait après le passage sur le tamis n° 300 et il consistera à enlever le titane en excès.

Il a été particulièrement intéressant d'observer que la réduction donne des oxydes différents suivant la température du mélange.

Vers 700° à 800° on obtient l'oxyde bleu Ti^3O^5 .

De 900° à 1.000° on obtient l'oxyde violet Ti^2O^3 .

De 1.100° à 1.200° on obtient l'oxyde noir Ti^3O^4 .

De 1.400° à 1.500° on obtient l'oxyde brun TiO .

Le même mélange d'anhydride titanique sec avec le titane en excès (50 o/o sur TiO) donne donc successivement les quatre oxydes attendus.

La couleur n'est pas un critérium pour connaître la composition de l'oxyde. De même que l'action du zinc sur l'anhydride titanique blanc donne de l'anhydride titanique bleu, nous avons aussi des phénomènes du même genre: ainsi on obtient quelquefois du sesquioxyde Ti^2O^3 parfaitement noir. La cause de ce phénomène pose un problème que j'essaierai de résoudre dans la suite.

Ces très intéressantes observations m'ont fait chercher quel serait le mode d'investigation de la matière qui permettrait, par des mesures systématiques, de suivre le processus de réduction avec l'élévation de température: je me suis arrêté aux phénomènes de perméabilité magnétique, qui peuvent

être mesurés par la balance de Curie et Chêneveau sans aucune altération de la substance examinée.

Ainsi, cette méthode de réduction pourra donc dans la suite être étudiée plus profondément, en suivant les transformations à l'aide de la balance magnétique. Il sera possible de fixer les points ou les « zones » de transformations d'un oxyde déterminé en un oxyde plus riche en métal et de séparer les individus chimiques ainsi constitués.

La *purification* des oxydes de titane en présence du métal, c'est-à-dire la dissolution du métal en excès peut se faire de plusieurs manières :

1^o La poudre très divisée sur le tamis n^o 300 est laissée au contact d'une liqueur très chlorhydrique de chlorure de titane vers 60° (TiCl_4 , 25 cm³; ac. chlorhydrique, 25 cm³; eau, 25 cm³); le métal se dissout et donne du chlorure violet TiCl_3 ; 12 heures sont nécessaires. Puis on reprend par l'acide chlorhydrique à 50 o/o d'eau et on lave ainsi jusqu'à disparition de la réaction du titane dans la liqueur de lavage. Le titane dissous est passé à l'état de trichlorure violet soluble dans l'eau chlorhydrique;

2^o La substance divisée et en couche mince est étendue dans une nacelle de porcelaine placée dans un tube de verre; on chauffe vers 250° (le thermomètre à l'intérieur du tube), puis on fait passer un courant de vapeur de chlorure de titane (TiCl_4). Le titane passe à l'état de trichlorure (TiCl_3) facilement soluble dans l'acide chlorhydrique à 25 o/o. L'oxyde reste insoluble;

3^o Un moyen beaucoup plus rapide consiste à attaquer la substance divisée dans une capsule d'argent par une liqueur concentrée de potasse (20 g. de potasse caustique, 10 g. d'eau) à 130° environ en agitant souvent, durant 3 heures. On ajoute ensuite à la masse son volume d'eau et on verse dans l'acide chlorhydrique à 50 o/o, pour dissoudre le titanate de potassium provenant du titane en excès; il ne faut pas dépasser 60° pour éviter toute hydrolyse. On filtre après avoir étendu

d'eau et on lave à l'eau tiède. L'oxyde resté inattaqué. Cette purification élimine également toute trace de fer provenant des matières premières.

Pour l'analyse, on sèche le produit à 105° , puis par oxydation au moufle au-dessus de 900° , on transforme l'oxyde coloré en TiO^2 blanc.

COMPOSITION DES OXYDES OBTENUS

Nature de l'oxyde	Masse de l'oxyde coloré	Masse de TiO^2 obtenu	Composition
Oxyde bleu (Ti^3O^3)	486 mgr. 9	523,7	Ti % 64,67 O % 35,32
Oxyde violet (Ti^2O^3)	415 mgr. 4	461,5	Ti % 66,57 O % 33,42
Oxyde noir (Ti^3O^4)	432	498,5	Ti % 69,38 O % 30,61
Oxyde brun (TiO)	277	346,2	Ti % 74,66 O % 25,33

La simplicité de cette méthode de réduction m'a engagé à la généraliser : c'est ainsi que l'affinage de l'anhydride tungstique, de l'anhydride molybdique, de l'oxyde ferrique, de l'oxyde salin de manganèse par le métal correspondant m'ont donné les sous-oxydes attendus.

L'expérience isolée de Chenevix peut s'étendre aux oxydes, aux sulfures, aux azotures, et même aux sels oxygénés insolubles dans l'eau tels que les silicates, borates, phosphates.

D'autre part, cette méthode de réduction se prête à des

applications pratiques immédiates. J'ai préparé ainsi, par voie sèche, des protoxydes susceptibles d'être employés pour la coloration des émaux.

Des pigments minéraux d'une grande résistance aux réactifs et à la lumière peuvent être obtenus par ce moyen dans les conditions les plus avantageuses avec la plupart des métaux.

*Four en terre réfractaire à chauffage par flamme spirale
employé pour les réductions à températures élevées*

La composition de la terre à four et la technique générale de la fabrication m'ont été indiquées en partie par M. Verneuil.

Les matières premières sont : l'argile des Eyzies et l'alumine de Froges, dont on détermine la teneur en eau en desséchant à 110° un poids connu, car les proportions indiquées sont calculées sur les substances anhydres.

On mélange sur le tamis n° 30 :

5 kg. d'argile des Eyzies ;
5 kg. d'alumine de Froges ;

on fait cuire à sec vers 1.400°, puis on tamise sur le tamis n° 30 (maille de 1 mm. de côté).

On prend 700 g. de ce mélange,
300 g. d'argile des Eyzies,
150 g. d'eau.

On malaxe soigneusement, on roule en boule et on étire pour appliquer au pinceau par portion bien collée sur le moule du four.

Le moule est formé d'un bloc de bois claveté sur une table trouée ; on l'humecte d'une émulsion d'eau et de pétrole ; on le saupoudre d'argile et on y applique la pâte préparée. La couche ne doit pas être inférieure à 6 cm. dans les parties les

plus minces si l'on veut un four durable et facile à réparer.

Le four une fois construit est mis à sécher à l'étuve de 100° à 120°. La cuisson s'opère quand le four fonctionne.

L'intérieur des fours de Verneuil a la forme « cylindrique ».

La flamme arrive en bas du four par un trou à peu près horizontal tangent à l'ouverture intérieure ; les gaz brûlés s'échappent à la partie supérieure au-dessous d'un couvercle espacé du four par trois petits prismes glissant dans des encoches qui ont été ménagées à cet effet.

La modification que j'ai apportée au four de Verneuil consiste à construire deux fours à creuset dont l'intérieur a la forme d'un tronc de cône et dont le fond est ouvert pour permettre le passage d'un tube de porcelaine.

Les deux parties du four sont profilées pour s'adapter l'une sur l'autre aussi exactement que possible.

On rend le four étanche en serrant ses armatures en tôle galvanisée par des boulons munis d'écrous à oreille. Lorsque le retrait a produit des fissures dans la masse on les bouche avec la même pâte qui sert à construire le four.

Le four étant ouvert aux deux extrémités sert comme *four*

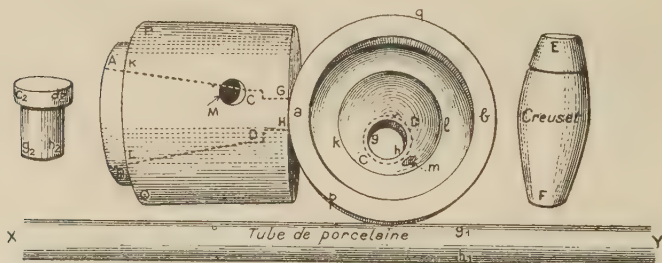


Fig. 4.

à tube ; on introduira le couple thermoélectrique dans le tube chauffé pour prendre la température. Pour le transformer en *four à creuset*, on bouche les deux orifices par où

passait le tube avec des bouchons en terre réfractaire ; l'un d'eux est percé d'un trou de 1 cm. de diamètre environ pour permettre le passage d'un couple qui traversera également le couvercle du creuset. Dans ce dernier cas, on juxtapose les deux parties verticalement. Il est inutile de les fixer par boulons, la moitié supérieure servant de couvercle à la moitié inférieure. Ces fours seront calorifugés par des cordons d'amiante ou tout autre moyen.

FOUR MIXTE I. C. P. (pour tube de porcelaine de 28 mm.)

Longueur totale (les deux parties réunies).	28 cm.
Largeur totale (diamètre extérieur) PQ.	22
Ouverture AB ou <i>ab</i>	14
Ouverture intérieure KL ou <i>kl</i>	8
Ouverture inférieure bouchée pour le four à creuset..	4,5
Trou pour le tube de porcelaine <i>gh</i>	3
Trous de flamme (entrée et sortie) <i>m</i> et <i>M</i>	3

Le trou de flamme arrive à 45° tangent à la paroi interne du four, à 5 cm. de CD.

Pour le chauffage, soit dans le sens horizontal (four à tube), soit dans le sens vertical (four à creuset), on commence toujours par introduire la flamme blanche d'un petit brûleur avant d'amener la flamme chaude du chalumeau à air soufflé.

Les figures 4 et 5 de l'appareil pour le chauffage d'un tube de 28 mm. de diamètre, permettent de comprendre tous les détails de la construction.

Un modèle exécuté gracieusement par la Compagnie générale d'électricité à Ivry a été confié à la Maison Leune qui en fait construire une série sous le nom de four I. C. P.

Toutes mes expériences de réduction à haute température ont été faites dans le four que j'ai construit, pour obtenir de 1.000° à 1.750°, avec du gaz à la pression ordinaire et de l'air à la pression de 500 gr. par centimètre carré.

Je dois remercier vivement M. A. Belleville qui m'a

par analogie, l'action de l'aldéhyde formique polymérisé anhydre, sur le tétrachlorure de titane anhydre pourrait donner le protoxyde de titane.

L'aldéhyde formique polymérisé et anhydre est préparé suivant Cambier et Brochet (*C. R.* **119**, 607, 1894), en traitant une solution de formol du commerce (à 40 o/o) par le tiers de son volume d'acide sulfurique pur. Le lendemain, on a dans le verre à pied où l'expérience est faite, un abondant précipité de polyoxyméthylène anhydre $(\text{CH}_2\text{O})^n$ qu'on divise le mieux possible et qu'on filtre à la trompe sur un entonnoir de Buchner; on lave sur le filtre, à l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par le chlorure de baryum. On sèche sur le filtre, en aspirant de l'air sec après le lavage à l'eau et on termine dans un dessiccateur à anhydride phosphorique.

Le tétrachlorure de titane blanc est purifié d'après la méthode indiquée page 5.

Pour faire agir le tétrachlorure en excès sur l'aldéhyde formique, j'ai employé deux méthodes.

L'une, consiste à chauffer le mélange TiCl_4 et $(\text{CH}_2\text{O})^n$ en tube scellé; il est très difficile d'éviter l'éclatement des tubes par suite de la grande quantité d'oxyde de carbone dégagé de 150° à 200°; une heure de chauffage suffit.

L'autre méthode consiste à opérer dans un ballon avec réfrigérant ascendant, à la suite duquel on ajoute un tube à CaCl_2 , un laveur à eau d'aniline qui retient le gaz chlorhydrique et l'oxychlorure de carbone dégagé, puis un tube manométrique formant soupape de Hg et un gazomètre monté avec deux flacons de Sainte-Claire Deville contenant de l'eau salée. L'opération dure 20 heures environ.

Quelques minutes après le contact CH_2O et TiCl_4 , tout se prend en masse; on a alors un *composé d'addition* qui persiste partiellement même après 10 heures de chauffage à 136°; ce composé peut se séparer en gros cristaux jaunes par distillation de la masse; il n'y a aucun gaz dégagé à froid.

Si on n'effectue aucune séparation et qu'on chauffe au réfrigérant ascendant pour obliger le mélange à rester en contact à 136° pendant 20 heures, le composé d'addition disparaît, et il se dégage graduellement, sans violence, un mélange de HCl , COCl^2 , CO .

L'eau d'aniline du flacon laveur retient HCl et COCl^2 et on reçoit CO dans le gazomètre construit avec deux flacons Sainte-Claire Deville reliés par un tube de caoutchouc.

Pour 5 g. de polyoxyméthylène sec et un excès de TiCl^4 (25 g.) on obtient 800 cm^3 d'oxyde de carbone et 4 g. de résidu sec après distillation de TiCl^4 . Le distillatum refroidi laisse précipiter des flocons blancs qui se dissolvent à la température ordinaire.

Le produit sec chauffé dans le vide à 150° est un composé d'où on ne peut pas retirer de CH^2O , par l'action successive de l'acide chlorhydrique, de l'ammoniaque et de l'alcool. Cependant si on chauffe ce produit au fond d'un tube à essai, il se sublime une substance blanche qui présente les caractères réducteurs du trioxyméthylène; en allant jusqu'à l'incinération en vase clos on obtient une poudre bleue. Si l'opération est faite à l'abri de l'air, dans le vide ou en creuset brasqué, on obtient une poudre bleue violacée donnant à l'analyse Ti^2O^3 où l'on décèle des traces de carbone.

L'action de l'aldéhyde formique sur le tétrachlorure de titane donnant à froid un *produit d'addition cristallisé*, j'ai essayé s'il en serait de même du tétrachlorure d'étain et du tétrachlorure de silicium. J'ai obtenu ainsi dans les deux cas de beaux cristaux transparents, se conservant à l'abri de l'humidité, c'est-à-dire en tube scellé. Ce travail sera poursuivi pour déterminer la constitution moléculaire des sels doubles formés avec l'aldéhyde formique et les chlorures des métalloïdes.

CHAPITRE III

PERSELS DE TITANE

Historique. — Lorsqu'on traite le sulfate de titane (SO^4TiO) par de l'eau oxygénée, on obtient une liqueur jaune-orange qui donne avec l'ammoniaque, la soude ou la potasse un précipité jaune, soluble pendant quelques minutes dans un excès d'eau oxygénée. L'oxygène s'est fixé chimiquement sur l'acide titanique.

La composition de ce peroxyde a été déterminée par différents chimistes qui sont à peu près tous d'accord pour admettre TiO^3 comme degré d'oxydation :

Piccini (*Gazz. Ch. Ital.*, **12**, 151, 1882), considère que l'oxyde formé par l'action de l'eau oxygénée sur une solution titanique (SO^4TiO) donne un mélange d'acide titanique et de peroxyde de titane variable.

A. Weller (*B.*, **15**, 2599, 1882), après avoir précipité par l'ammoniaque une solution titanique en présence d'eau oxygénée, a desséché le précipité imprégné d'eau oxygénée au bain-marie. L'analyse de la substance cornée jaune obtenue lui a donné un oxyde de formule $\text{Ti}^2\text{O}^{5.16}$.

Classen (*B.*, **21**, 371, 1888) et ses collaborateurs ont précipité, par la potasse, la liqueur titanique contenant du sulfate (SO^4TiO) et un excès d'eau oxygénée ; le précipité a donné à l'analyse de ces chimistes : $\text{Ti}(\text{OH})^6$.

Lévy (*C. R.*, **108**, 284, 1883), croit que le peroxyde de titane ne se forme qu'au bout de plusieurs heures de contact entre le sulfate de titane SO^4TiO et l'eau oxygénée ; il admet la formule TiO^3 .

A. Mazzuchelli et E. Pantanelli (*Atti R. Accad. dei Lincei*,

Roma. 16, 265, 1907; — 16, 349, 1907; — 16, 1.394, 1907; — 17, 513, 1908; — 18, 420, 1909; — 18, 505, 1909; — 18, 18, 518, 1909; — 18, 608, 1909; — (*Gaz. Ch. It.*) 40, 666, 1910, ont préparé un très grand nombre de sels doubles avec les sels de titane et les métaux alcalins en partant du sulfate titanique, de l'oxalate titanique, et du phosphate de titanique. Tous les composés obtenus sont des poudres jaunes *amorphes* contenant de l'eau d'hydratation; ces chimistes admettent l'existence de l'oxyde TiO^3 .

Faber, *Thèse de Berlin*, 1906 (*Zetsch. f. anal. chem.*, 46, 277, 1907) a fait un travail important sur les phosphates et acétates de peroxyde de titane; il a obtenu des composés « amorphes » et « hydratés » et il considère aussi que l'oxyde pertitanique répond à la formule TiO^3 .

SULFATE DOUBLE DE PEROXYDE DE TITANE ET DE SODIUM CRISTALLISÉ

Il y a près de dix ans que j'ai essayé pour la première fois de faire cristalliser la liqueur jaune obtenue en ajoutant de l'eau oxygénée à une solution de sulfate titanique. Pendant que je m'obstinais à préparer des sels de peroxydes de titane cristallisés, les communications de MM. Mazzuchelli, Pantanelli, Faber, signalaient un grand nombre de sels doubles de peroxyde de titane et de métaux alcalins, mais tous « amorphes » et « hydratés ».

Mes analyses de sels cristallisés, ayant l'apparence parfaite de sels bien constitués, ont eu pour but fondamental de fixer le rapport « Titane-Oxygène actif », pour vérifier la formule du peroxyde : or, j'ai toujours obtenu des chiffres d'oxygène actif manifestement inférieurs à ceux qu'exige la formule TiO^3 ; avec beaucoup de peine et des cristallisations fractionnées qui durèrent pendant plusieurs années, j'ai obtenu des sulfates doubles de titane et de sodium

ou de potassium, en présence d'un excès d'eau oxygénée à 100 vol. Ces sels séchés à l'air sont d'une très grande stabilité : leur analyse au point de vue du rapport Titane-oxygène actif, a toujours donné des chiffres qui ne me permettent pas de croire à l'existence de TiO^3 , mais bien de Ti^2O^5 .

Pour obtenir le sulfate double de titane et de sodium, je prépare une solution sulfurique d'acide titanique en dissolvant à chaud 50 g. d'acide titanique hydraté (non calciné) dans un mélange de 100 cm³ d'acide sulfurique concentré et 40 cm³ d'eau ; après une ébullition de 10 minutes, l'acide titanique est entré en solution ; le ballon est abandonné au refroidissement à l'air et le contenu versé dans l'eau froide pour obtenir une liqueur contenant environ 10 o/o de TiO^2 . Cette liqueur est neutralisée partiellement par du carbonate de soude pulvérisé en ajoutant le double de la quantité de sel de soude nécessaire pour obtenir le composé $(\text{SO}^4)^2\text{Ti}$, SO^4Na^2 . Enfin, à la liqueur claire, j'ajoute le double de la quantité théorique d'eau oxygénée à 100 vol. nécessaire pour transformer tout l'acide titanique en oxyde pertitanique hypothétique TiO^3 .

Je laisse alors évaporer au-dessous de 15° dans une armoire desséchante contenant de la soude en plaque ou de l'acide sulfurique. Il se dépose d'abord du sulfate de soude au sein de la liqueur jaune, en première et deuxième cristallisation ; la troisième cristallisation donne généralement des cristaux jaune orangé de couleur variable.

Un phénomène très regrettable, une précipitation partielle de sel titanique, souille les cristaux ; d'autre part, si la liqueur est fortement acidulée pour éviter ce phénomène, on n'obtient pas de cristaux : la liqueur s'épaissit et forme un sirop jaune-orange où je n'ai pas pu amorcer de cristallisation.

La formation de cristaux est donc obtenue dans des limites assez étroites de concentration et d'acidité.

Ces cristaux sont essorés sur plaque poreuse et laissés à

l'air quelques jours, bien divisés pour qu'ils se débarrassent de leur eau-mère d'eau oxygénée par évaporation.

L'analyse a toujours comme but unique de déterminer le rapport $\frac{\text{Ti}}{\text{O}}$.

Pour obtenir ce résultat, on pèse quatre grammes au moins de sels jaunes et on les dissout dans quelques centimètres cubes d'acide sulfurique à 10 o/o; on filtre et on dilue dans une fiole jaugée de 200 cm³; 100 cm³ sont séparés pour doser le titane sous forme d'anhydride titanique; on précipite par l'ammoniaque à l'ébullition; on termine par lavage et incinération. Dans l'autre moitié, on dose l'oxygène actif à l'aide du permanganate connu de la même manière que l'on titre de l'eau oxygénée; la liqueur jaune devient incolore, puis rose quand tout l'oxygène actif du peroxyde de titane a disparu.

RÉSULTATS DE L'ANALYSE

Prise d'essai	Masse d'oxygène actif pour 50 cm ³ de liqueur.	Masse d'anhydride titanique pour 50 cm ³	Oxyde correspondant
1 ^o 5 g. 007 dissous dans 100 cm ³	$2,36 \times 6 \text{ cm}^3 6 =$ $= 15 \text{ mg. } 57$	126 mg.	Ti ² O ^{5,24}
2 ^o 13 g. 120 dissous dans 100 cm ³	$2,36 \times 17 \text{ cm}^3 8 =$ $= 42 \text{ mg. } 00$	330 mg.	Ti ² O ^{5,26}
3 ^o 4 g. 980 dissous dans 100 cm ³	$2,36 \times 6 \text{ cm}^3 1 =$ $= 14 \text{ mg. } 39$	114 mg.	Ti ² O ^{5,25}

Ces sels n'avaient aucune apparence de décomposition ni d'efflorescence.

a) SULFATE DE PEROXYDE DE TITANE ET DE POTASSIUM CRISTALLISÉ ; b) HYDROLYSE DU SEL ET SÉPARATION DE L'HYDRATE DE PEROXYDE.

a) Ce sulfate se prépare comme le sel correspondant de sodium en mettant à cristalliser un excès de sulfate de potassium avec une liqueur sulfurique de sulfate de titane (SO^4TiO) en présence d'une quantité d'eau oxygénée à 100 vol. double de celle qui est nécessaire pour former TiO^3 .

Après plusieurs mois de cristallisations fractionnées au-dessous de 15° , j'ai obtenu d'abondants cristaux orangés mélangés de quelques flots de cristaux blancs jaunâtres. La masse cristalline pulvérisée et traitée par l'eau glacée *neutre* donne une liqueur orangée et laisse des *cristaux insolubles presque incolores* ; pour ces derniers on les déposera en lavant rapidement à l'eau froide à 0° et pour opérer le plus vite on filtrera sur papier parcheminé sous pression réduite ; ces cristaux incolores sont absolument insolubles dans l'eau pure et solubles dans l'eau acidulée : l'analyse indique un sel double non peroxydé avec molécule égale de SO^4TiO et SO^4K^2 .

La liqueur orangée de peroxyde de titane est stabilisée en l'acidulant par 10 o/o d'acide sulfurique au 1/5 pour éviter l'hydrolyse.

Les dosages de titane et d'oxygène actif donnent un oxyde de formule $\text{Ti}^2\text{O}^{5.75}$ ou $2\text{Ti}^2\text{O}^5, 1,5\text{H}^2\text{O}^2$.

Ce sel contient donc une quantité d'oxygène actif trop faible pour étayer la formule ordinairement acceptée TiO^3 . J'ai donc essayé de mettre en évidence l'eau oxygénée de cristallisation en admettant l'hypothèse de Ti^2O^5 .

Si je dissous le sel dans l'eau pure et que je précipite aussitôt par l'alcool le sel de peroxyde, l'alcool décanté contient de l'eau oxygénée, ce que je caractérise en augmentant la coloration orange par addition de sulfate titanique.

Toutes les présomptions en faveur de l'hypothèse d'un oxyde de la formule Ti^2O^5 dont les sels contiennent de l'eau oxygénée de cristallisation vont être consolidées par une expérience décisive.

Si on met en solution aqueuse très étendue le sel orange ci-dessus décrit, la liqueur s'hydrolyse à froid ; en moins d'une heure elle devient opalescente, et, en 12 heures, elle a précipité la plus grande partie de son hydrate de peroxyde de titane (acide pertitanique). Ce phénomène se produit avec plus de facilité que l'hydrolyse des liqueurs titaniques ; *la liqueur sulfurique* constitue un milieu très favorable à la stabilité de l'hydrate pertitanique, ce qui n'avait pas été constaté jusqu'ici : les expériences antérieures de Classen et de ses collaborateurs étaient faites en présence des alcalis.

Pour obtenir rapidement l'hydrate de peroxyde de titane, on opérera comme suit : des quantités équimoléculaires de sulfate de potassium (SO^4K^2) et de sulfate de titane (SO^4TiO) sont dissoutes séparément dans le moins possible d'acide sulfurique au 1/5 ; on les mélangera dans une solution d'eau oxygénée à 100 volumes, contenant un excès (je mets 50 o/o) relativement à la quantité nécessaire pour faire TiO^3 . Le mélange limpide, fait à froid, est précipité à la température ordinaire par l'alcool à 95°. Ce précipité amorphe, que Mazuchelli et Pantanelli, ont préparé est lavé à l'alcool pour éliminer l'excès d'acide sulfurique qui retarderait l'hydrolyse ultérieure.

Le sel essoré est dissout sur filtre par l'eau pure ; une petite quantité de sel plus claire reste insoluble ; la liqueur orangée est étendue d'environ 10 litres d'eau pour 2 g. de TiO^2 .

Au bout de dix heures, la température restant à 15°, on recueille un abondant précipité d'hydrate de peroxyde de titane jaune clair *ne dégageant pas la moindre bulle d'oxygène*. Ce précipité est lavé sur filtre parchemin sous pression réduite avec de l'eau pure, jusqu'à ce que l'eau mère ne déco-

lore plus le permanganate. On le dissout alors dans l'acide sulfurique au 1/5 et on obtient la liqueur orangée que l'on connaît.

On déterminera le rapport : acide titanique — oxygène actif, suivant la méthode habituelle.

La liqueur primitive traitée immédiatement ou laissée au repos plusieurs jours avant la précipitation par l'alcool donne le même résultat final.

Le rapport des masses $\frac{\text{TiO}^2}{\text{O}}$ est toujours entre 9.9 et 10.15 suivant la dilution qui précède l'hydrolyse ; or, le rapport $\frac{\text{TiO}^2}{\text{O}}$ est de 10 pour la formule Ti^2O^5 , et de 5 pour la formule TiO^3 .

Le choix de la formule à adopter est donc nettement en faveur de Ti^2O^5 .

PHOSPHATE DE PEROXYDE DE TITANE

Dans les expériences qui suivent j'ai essayé de déterminer la quantité d'oxygène actif fixée par un sel double insoluble dans l'eau. J'ai choisi le phosphate de titane et d'ammonium.

Avec l'acide phosphorique en excès et le sulfate de titane (SO^4TiO) si la solution est diluée, on obtient un précipité de P^2O^5 , 2TiO^2 , $3\text{H}^2\text{O}$; la précipitation est complète en présence d'acétate d'ammonium.

Si on produit cette réaction en présence d'un excès d'eau oxygénée, on obtient un phosphate pertitanique jaune insoluble dans l'eau.

Pour connaître la composition du peroxyde de titane dans ce phosphate, on peut :

1° Doser l'oxygène actif en titrant au permanganate une solution sulfurique étendue de phosphate pertitanique dont on connaît la richesse en anhydride titanique (TiO^2).

2° La deuxième méthode consiste à mettre en réaction un excès d'eau oxygénée connu, avec une quantité déterminée d'acide titanique dissous dans l'acide sulfurique étendu (en présence d'un excès de phosphate d'ammonium); on provoque la formation complète du phosphate pertitanique en ajoutant un excès d'acétate d'ammonium: on dosera l'eau oxygénée restant dans la liqueur et, par différence, on calculera l'eau oxygénée retenue par le phosphate.

Première méthode. Détail d'une expérience

Après avoir précipité un phosphate pertitanique en ajoutant une solution d'acétate d'ammonium à un mélange de phosphate d'ammonium et de sulfate de titane en quantité connue, j'ai lavé le précipité à l'eau acétique à 10/0, contenant 50/0 de sulfate de sodium pour empêcher l'apparition de l'état colloïdal.

Six prises d'essai ont été lavées de 1 heure à 6 heures et titrées au permanganate en liqueur sulfurique.

Plus le lavage a été prolongé, moins le précipité contenait d'oxygène actif. C'est ainsi qu'un lavage très rapide sous pression réduite, a donné pour un échantillon, 38 cm³ 8 de liqueur de permanganate; tandis que les opérations suivantes ont demandé :

$$\frac{30 \text{ cm}^3 3}{1 \text{ h.}}, \frac{29 \text{ cm}^3 3}{2 \text{ h.}}, \frac{28 \text{ cm}^3 4}{3 \text{ h.}}, \frac{27 \text{ cm}^3 2}{4 \text{ h.}}, \frac{24 \text{ cm}^3 7}{5 \text{ h.}}, \frac{22 \text{ cm}^3 3}{6 \text{ h.}}$$

de la même liqueur de permanganate.

Après six heures de lavage un précipité de phosphate pertitanique avait perdu le tiers de son oxygène actif.

J'ai donc renoncé à cette méthode.

Deuxième méthode. Détail d'une expérience

Dans une fiole de 1.000 cm³, j'introduis :

50 cm³ d'eau oxygénée équivalant à 768 cm³ de liqueur de permanganate; 25 cm³ de liqueur titanique (SO⁴TiO et SO⁴H²) soit 958 mg. 3 de TiO²; 30 cm³ de liqueur de phosphate de soude à 20 o/o. La liqueur reste limpide, je remplis pour faire 1.000 cm³ avec de l'acide sulfurique à 5 o/o et je titre 50 cm³ de cette solution au permanganate

$$(1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ mg. } 713 \text{ d'O}).$$

Le titre de cette solution jaune est le même que si j'éten-
dais 50 cm³ de l'eau oxygénée primitive à 1.000 cm³; les 50 cm³
de la liqueur diluée exigent 38 cm³ 3 de permanganate.

Dans une fiole de 1.000 cm³ identique, j'introduis les
mêmes composés que précédemment; 50 cm³ d'eau oxygénée
ordinaire; 25 cm³ de liqueur titanique connue; 30 cm³ de
phosphate de soude. Mais je remplis avec une liqueur d'acé-
tate de baryte à 5 o/o pour précipiter la totalité du phosphate
pertitanique.

Dans ces conditions 50 cm³ de liqueur décantée deman-
dent 31 cm³ 3 de permanganate.

On a donc pour 50 cm³ de liqueur étendue une différence
de 38 cm³ 3 — 31 cm³ 3 = 7 cm³ et pour 1.000 cm³ on aura :

$$\frac{7 \text{ cm}^3 \times 1.000}{50} = 140 \text{ cm}^3, \text{ soit en oxygène actif}$$

$$1 \text{ mg. } 713 \times 140 \text{ cm}^3 = 239 \text{ mg. } 8.$$

La formule de l'oxyde pertitanique correspondant sera
donc :

$$(\text{TiO}_2) \frac{958,3}{80,1} \text{ O } \frac{239,8}{16}$$

$$\text{ou Ti}^{11.96} \text{ O}^{14.99} \text{ soit TiO}^{3.25}$$

Une autre expérience, faite dans une fiole de 500 cm³, en

neutralisant avec une liqueur d'acétate de sodium à 50/o pour effectuer la précipitation complète de phosphate pertitanique, a donné les résultats suivants :

$$132 \text{ cm}^3 - 81 \text{ cm}^3 = 50,7; 1.713 \times 50,7 = 86 \text{ mg.}85 \text{ d'O.}$$

La formule de l'oxyde pertitanique résultant est de

$$(\text{TiO}^2) \frac{345}{80.1} \text{ O } \frac{86.85}{16} \text{ soit } \text{TiO}^{3.26}$$

Pour changer les conditions de précipitation du phosphate pertitanique, j'ai neutralisé la liqueur jaune oxygénée contenant l'acide phosphorique et le sulfate de titane, par différents carbonates insolubles dans l'eau; ce choix était motivé par le désir de changer le moins possible la nature du précipité et de faire en sorte que la liqueur baignant le précipité ne contienne que de l'eau oxygénée neutre; je pensais aussi augmenter la stabilité du précipité pertitanique. J'ai employé à cet effet successivement CO^3Ba — CO^3Ca — CO^3Zn — CO^3Pb . Or, ces carbonates n'ont pas insolubilisé la totalité du titane; il est donc impossible de remplacer les acétates de baryum, de sodium, d'ammonium formant sel double par des carbonates lourds. La présence d'acide acétique et de sulfate de soude augmente la stabilité du précipité.

Ces expériences sont loin d'être terminées malgré le temps considérable qu'elles ont demandé. Cependant les premiers résultats suffisent à orienter ce travail dans une nouvelle voie.

J'ai obtenu très nettement des sulfates cristallisés de peroxyde de titane, ce qu'aucun chimiste n'a annoncé jusqu'ici.

Comme les cristaux jaunes et orangés préparés avec le sulfate de titane (SO^4TiO) le sulfate de sodium ou le sulfate de potassium et l'eau oxygénée n'ont été obtenus qu'au-dessous

de 15°, on a très vraisemblablement affaire à une de ces nombreuses familles de « sels complexes » sur lesquels M. le professeur Urbain attire depuis longtemps l'attention des chimistes ; de plus, la quantité d'oxygène actif dans ces cristaux étant inférieure à celle qu'exige TiO^3 , il y a de fortes présomptions pour croire à l'existence de Ti^2O^5 , les sels obtenus *fixant toujours* quelques molécules d'eau oxygénée. La précipitation de l'hydrate Ti^2O^5 aq. rend cette hypothèse très vraisemblable.

La fixation d'eau oxygénée apparaît très évidente sur le phosphate pertitanique amorphe.

De même que le phosphate titanique P^2O^5 , 2TiO^2 , $3\text{H}^2\text{O}$, se précipite au sein d'une liqueur aqueuse avec des molécules d'eau de constitution (d'hydratation), le phosphate pertitanique se précipite avec des molécules d'eau oxygénée d'addition.

L'oxygène actif fixé sur le phosphate de titane sera donc exprimé par $2\text{Ti}^2\text{O}^5$, $3\text{H}^2\text{O}^2$, ce qui explique la composition $\text{TiO}^{3,25}$ trouvée par l'analyse.

Comme conséquence de l'hypothèse précédente tous les hydrates communiqués comme des sels de l'oxyde TiO^3 seraient des sels de Ti^2O^5 , H^2O^2 .

Ce travail sera continué pour essayer d'obtenir des sels anhydres de Ti^2O^5 .

Il sera intéressant d'essayer de généraliser les expériences qui ont donné les sels cristallisés orangés et l'hydrate de peroxyde de titane.

CHAPITRE IV

FIXATION CHIMIQUE DES ALCALIS SUR L'ACIDE TITANIQUE

TITANATE D'AMMONIUM

Historique. — Dans ses études sur l'acide titanique, Wölher dit (*An. Ch. Ph.* (3) 29 166. 1850) qu'une liqueur de sulfate titanique traitée par l'ammoniaque précipite du titanate d'ammonium.

Comme ce précipité ne paraît pas d'une grande stabilité en présence des sels étrangers, on considère généralement que le titanate d'ammonium subit une dissociation hydrolytique complète et qu'en réalité on précipite de l'acide titanique qui retient des quantités variables d'ammoniac par condensation, par absorption physique, mais qu'un lavage prolongé pourrait éliminer. (Holleman *Traité de chimie inorganique*, p. 451 ; 1912).

Préparation. — Dans plusieurs de mes expériences, je me suis servi comme matière première d'acide titanique du commerce provenant de l'action de l'ammoniaque sur le tétrachlorure de titane. En vérifiant la pureté de ce produit je fus étonné de constater qu'il contenait des quantités considérables d'ammoniac. J'ai fait une série d'expériences pour savoir si l'ammoniac est fixé chimiquement ou physiquement sur l'acide titanique.

Pour cela je prends 10 cm³ d'une solution sulfurique titanique (préparée à partir de TiCl_4 et de l'acide sulfurique à 50 o/o d'eau); cette solution donne environ 50 mg. de TiO_2 par centimètre cube :

a) Je verse goutte à goutte la liqueur titanique dans une

solution concentrée d'ammoniaque ; ces expériences ont été faites à des températures différentes : 0° , 5° , 15° , 50° .

Le précipité obtenu est lavé par décantation avec de l'eau distillée à 15° environ ; à partir de la 5^e décantation que j'obtiens par centrifugation, le précipité devient colloïdal, et la décantation en emporte de grandes quantités ; chaque fois le précipité est divisé sur un tamis en *toile de cuivre platiné*, n^o 300 (pour éviter l'action de l'ammoniaque sur le cuivre). Le mélange replacé 20 fois dans le tube de la centrifugeuse est soumis à la décantation forcée en présence de l'eau pure jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne donne plus aucune réaction avec le réactif de Nessler, c'est-à-dire ne contienne plus trace d'ammoniac.

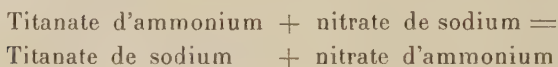
Cette filtration offre certaines difficultés : on ne peut pas filtrer sur papier un précipité colloïdal.

Je filtre donc sous pression réduite à l'aide des filtres parcheminés du commerce que j'ai trempés au préalable dans une solution étendue de collodion et laissé sécher 2 minutes, puis je les conserve dans l'eau, très souvent renouvelée, pour éliminer l'ammoniac de l'alcool et de l'éther qui ont servi à préparer le collodion. On peut employer également les filtres en collodion de M. Malfitano, mais leur préparation est moins rapide que la semi-imperméabilisation du papier filtre. On peut également tremper des bougies poreuses dans le collodion.

La liqueur décantée ne contenant plus d'ammoniac, le précipité titanique est conservé pour l'analyse.

b) On obtient le même résultat beaucoup plus simplement, mais en un temps plus long, en dialysant dans un sac en papier parchemin le précipité titanique obtenu par l'action de l'ammoniaque sur la liqueur de sulfate de titane. Pour aller plus vite, on peut effectuer quatre décantations à l'eau pure avant de commencer la purification par dialyse. Quand la liqueur de dialyse ne contient plus trace d'ammoniac on a un précipité prêt pour l'analyse.

c) Si au lieu de laver à l'eau pure le précipité résultant de l'action de l'ammoniac sur le sulfate de titane on le lave avec une solution à 5 g. par litre de nitrate de sodium, on évite la formation du précipité colloïdal. Mais le résultat sera très différent : une partie de l'ammonium sera déplacée par le sodium. On lave à l'eau pure jusqu'à ce que les eaux de lavage filtrées et évaporées à sec ne donnent aucune coloration avec le sulfate de diphénylamine en liqueur sulfurique (ce qui décèle l'absence complète de nitrate de soude dans la liqueur) ; on constate alors que le précipité titanique contient du sodium et de l'ammonium. Il s'est produit une réaction partielle de double décomposition selon le mécanisme général que l'on connaît pour d'autres composés alcalins.



Le précipité titanique qui contient du sodium par suite de cette réaction ne contient pas de AzO^3Na car ce précipité ne donne aucune coloration avec le sulfate de diphénylamine.

Le dosage de l'ammoniac fixé par l'acide titanique a été effectué en déplaçant à l'ébullition l'ammoniac par la lessive de soude au $\frac{1}{10}$ préparée à partir de la soude en plaque (la lessive de soude pure du commerce contient très souvent de l'ammoniac ou des amines).

J'ai perfectionné l'appareil à déplacer l'ammoniac de Kjehtal, comme l'indique la figure en évitant le métal et le caoutchouc sur le parcours des vapeurs.

Le ballon à distiller d'un demi-litre ou d'un litre environ doit être rempli au tiers ; il est muni sur le côté d'un réfrigérant ascendant fabriqué avec un tube de Vigreux. Pour éviter le contact du caoutchouc ou du liège avec la vapeur, le bouchon du ballon est en verre rodé à l'émeri, il est très

rapproché du tube du réfrigérant ascendant, afin que les traces d'ammoniaque soient complètement entraînées ; la naissance du réfrigérant ascendant doit être de grande section pour éviter tout engorgement, le modèle indiqué figure 6 a été très longuement étudié et permet de recueillir *moins d'un milligramme d'ammoniac* contenu dans 500 cm³ de liqueur.

Le ballon réfrigérant ascendant peut être réuni au réfrigérant descendant par un véritable bouchon creux rodé à l'émeri ; à la suite du réfrigérant d'Etai ou de tout autre modèle simple, on place un verre à pied, contenant 50 cm³ d'acide sul-

furique $\frac{N}{10}$ titré exactement et une goutte de sulfoalizarine à 1 o/o.

L'opération est terminée après une demi-heure d'ébullition, et la liqueur contenue dans le verre est titrée par NaOH ou CO³Na² à $\frac{N}{10}$ en présence de la sulfoalizarine préalablement introduite.

Pour déterminer rapidement le *titre de la liqueur* d'acide sulfurique, j'ai employé la méthode suivante qui m'a donné les meilleurs résultats :

Dans une capsule de porcelaine ou de platine tarée de 60 cm³ ou 90 cm³ je verse 25 cm³ de liqueur sulfurique $\frac{N}{10}$ approchée, dont je veux connaître la richesse ; j'ajoute une goutte de sulfoalizarine au $\frac{1}{500}$, puis de l'ammoniaque chimiquement pure sans pyridine, jusqu'à réaction alcaline évi-

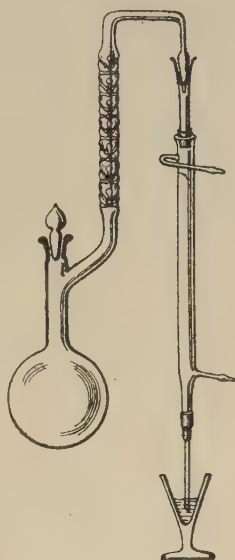


Fig. 6.

dente. Je laisse évaporer à sec au bain-marie et je termine la dessiccation à 110° . La capsule est mise à refroidir au dessiccateur et pesée exactement ; l'augmentation de poids est due à la formation de SO^4Am^2 . Les résultats sont identiques à ceux qu'on obtient en dosant SO^4H^2 par formation de sulfate de baryum, mais beaucoup plus rapides.

Exemple : Une liqueur $\text{SO}^4\text{H}^2 \frac{\text{N}}{10}$ parfaitement titrée par pesée du sulfate de baryum a donné les résultats suivants : 25 cm^3 de liqueur saturée par l'ammoniaque et évaporée à sec ont donné par trois essais consécutifs 165 mg., 165 mg. et 165 mg. 5 de SO^4Am^2 dans des capsules de porcelaine (le calcul donne 165) ; 50 cm^3 de liqueur $\frac{\text{N}}{10}$ dans les mêmes conditions, après évaporation à sec dans du platine ont donné 330 mg, résultat identique à celui que fournit un dosage à l'état de SO^4Ba .

Analyse. — Le précipité obtenu par l'action de l'ammoniaque sur le sulfate de titane est lavé jusqu'à disparition des traces d'ammonium dans la liqueur.

Le lavage donnant des liqueurs colloïdales à partir de la cinquième décantation, ces liqueurs troubles sont réunies dans un grand vase à précipitation et la quantité de TiO^2 contenue est dosée après avoir ajouté du nitrate d'ammonium pour provoquer la précipitation ; la pesée faite et connaissant la quantité de TiO^2 mise en réaction, *j'obtiens par différence le poids de TiO^2 restant, sur lequel sera fait le dosage de l'ammoniac.*

a) Des opérations ont été faites dans des conditions très variables :

- 1^o De température de 0° à 50° ;
- 2^o De dilution, ammoniaque concentrée, ammoniaque au $1/10^0$;
- 3^o De temps, de 5 minutes à 4 jours de contact ;
- 4^o De contact, la solution de titane versée dans l'ammonia-

que ou l'ammoniaque versée dans la solution de titane. Seuls les lavages ont été uniformément prolongés jusqu'à disparition de traces d'ammoniaque dans les eaux décantées.

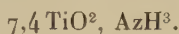
Les résultats obtenus se rapprochent en général des essais suivants :

a) $t = 15^0$.

Prise d'essai correspondant à 920 mg. de TiO^2 .

Ammoniac dégagé par le précipité titanique 31 mg. 2.

Composition du précipité $(\text{TiO}^2) \frac{920}{80} (\text{AzH}^3) \frac{31,2}{17}$ ou



b) Précipité dialysé « trois mois » liqueur aqueuse renouvelée 60 fois.

Prise d'essai correspondant à 1 g. 380 de TiO^2 .

Température 12^0 à 15^0 .

Ammoniac dégagé par le précipité titanique 39 mg. 5.

Composition du précipité $(\text{TiO}^2) \frac{1.380}{80} (\text{AzH}^3) \frac{39,5}{17}$ ou

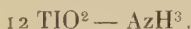
7,5 TiO^2 , AzH^3 .

c) Précipité titanique lavé avec une solution de AzO^3Na à 5 g. o/o à 5^0 .

Prise d'essai correspondant à 460 mg. de TiO^2 .

Ammoniac dégagé par le précipité 7 mg. 95.

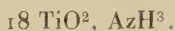
Composition du précipité $\text{TiO}^2 \frac{460}{80} \text{AzH}^3 \frac{7,95}{17}$ ou



* La même expérience à 50^0 : 455 mg. de TiO^2 .

Ammoniac dégagé 5 mg. 2.

Composition du précipité $\text{TiO}^2 \frac{455}{80} \text{AzH}^3 \frac{5,12}{17}$ ou



*
*
*

De ces expériences on peut déjà conclure qu'il est impossible d'obtenir une dissociation hydrolytique complète du titanate d'ammonium entre 0° et 50° et qu'un titanate de formule : $7,5 \text{ TiO}_2, \text{AzH}^3 \text{ aq.}$ existe entre ces limites de température.

Si ce titanate d'ammonium est lavé avec une solution de nitrate de sodium il est décomposé, d'autant plus complètement que la température s'élève, avec fixation de *sodium* sur la molécule d'acide titanique et non de nitrate de sodium.

Cette fixation est également de nature chimique car les lavages prolongés à l'eau pure ne peuvent séparer le sodium.

Les phénomènes de condensation, d'absorption physique, qui s'observent sur les précipités d'hydrate titanique sont donc accompagnés de phénomènes chimiques indiscutables.

APPENDICE

COLONNE A EFFETS CONTINUS POUR PURIFIER LES GAZ

Cette colonne est une partie du matériel de Laboratoire de la plus grande utilité : son emploi évite beaucoup d'accidents et procure une sécurité parfaite dans la dessiccation ou la purification d'un gaz quelconque.

Elle a été étudiée et expérimentée depuis plus de dix ans. Si le constructeur a bien soin de donner une section d'au moins 5 millimètres à tous les orifices et si l'on fait écouler le liquide purificateur goutte à goutte, il ne peut y avoir aucun engorgement.

Pour introduire le moins de résistance possible dans la circulation des gaz il faudra toujours éviter les coudes brusques, les petites ouvertures et les petites sections de tubes.

Le modèle le plus étanche, qui peut tenir le vide de la trompe à mercure, est construit de la manière suivante :

Comme l'indiquent les figures 7 et 8 la partie supérieure est un réservoir en forme de ballon R dans le col étroit duquel manœuvre un piston de verre ajusté, prolongement de la tige du robinet à pointeau qui ferme ce réservoir. Ce piston de verre est analogue à celui des seringues en verre.

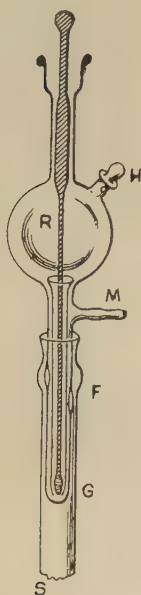


Fig. 7.

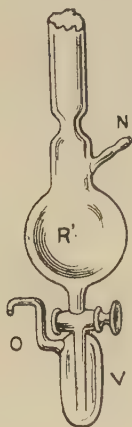


Fig. 8.

Le robinet à pointeau qui ferme ce réservoir est noyé au fond d'une colonne de liquide de dix ou quinze centimètres de hauteur ; le « liquide purificateur » s'écoule en F par un orifice sortant à dix ou quinze centimètres au-dessus du pointeau ; il parcourt en descendant dans la colonne un long chemin en ruisselant sur des billes de verre, entassées sur une longueur d'au moins 50 cm., puis vient s'accumuler

dans le réservoir R' (toujours un peu plus grand que R) ; là, il se trouve saturé des impuretés du gaz si l'écoulement est bien réglé.

Le gaz suit une marche inverse : arrivant impur en N il rencontre un réactif d'autant plus pur à mesure qu'il s'élève pour sortir finalement en M.

Les colonnes étroites, c'est-à-dire de 3 cm. au plus de diamètre intérieur, sont les plus efficaces pour une distribution arrivant goutte à goutte d'un point central. Les colonnes de grand diamètre pour un gros débit sans pression doivent exiger un plateau distributeur de gouttes de réactif.

Les fermetures, noyées de liquide, de ces colonnes évitent toute rentrée d'air avec des robinets bien rodés. Si on opère à la pression atmosphérique, le tube inférieur d'écoulement V servira de manomètre et indiquera les variations de pression dans la colonne.

Lorsque les colonnes sont employées pour protéger les pompes à vide il faut en général une colonne à lessive de potasse et une colonne à acide sulfurique concentré. Pour savoir à quelle pression la substance est distillée il faut disposer le manomètre en dérivation sur l'appareil à distiller, le vide étant toujours plus élevé à la suite des colonnes.

Le robinet inférieur de la colonne étant fermé, si on fait tomber 10 gouttes de réactif par minute, la colonne peut fonctionner pour une distillation durant 6 heures, avec un réservoir de 250 cm³, sans qu'il y ait lieu d'évacuer le réactif impur.

Pour la distillation des chlorures minéraux qui craignent l'humidité c'est la colonne sulfurique qui sera directement reliée à l'appareil à distiller et la colonne à potasse sera disposée près de la pompe.

Si l'on peut installer le matériel de distillation ou de purification dans un endroit définitif, il est de beaucoup préférable d'assembler colonnes et manomètres par soudure autogène du verre avec des tubes d'une section minimum de

10 mm. ; les parties que l'on voudra élastiques seront disposées comme des ressorts.

Précautions générales dans l'emploi des colonnes à effet continu pour la protection des pompes à vide

1^o Bien vérifier que le robinet inférieur et le pointeau sont fermés avant de mettre la pompe en marche ;

2^o Quand le vide désiré est obtenu au manomètre, faire couler le réactif goutte à goutte en réglant la position du robinet à pointeau ;

3^o N'ouvrir le robinet inférieur pour faire écouler le réactif impur que lorsque la pression atmosphérique est rétablie dans la colonne ;

4^o Pour ouvrir ou fermer le robinet à pointeau manœuvrer comme pour visser ou dévisser ;

5^o Si on réunit les colonnes avec des caoutchoucs à vide, quand on voudra changer les caoutchoucs, il faudra les couper pour les retirer afin d'éviter tout accident ;

6^o Si on doit abandonner les colonnes pendant des mois ou des années, il faut veiller à bien graisser le robinet inférieur et à maintenir le réservoir supérieur avec quelques centimètres cubes de liquide pour noyer le pointeau afin qu'il ne grippe pas.

Les principales applications des colonnes à effet continu sont les suivantes :

1^o La purification des gaz servant à des expériences ou à des préparations de longues durées (H, Cl, CO², O, etc.) ;

2^o La préparation de liqueurs saturées de gaz (H²S, SO², Cl, AzO², AzO) ;

3^o L'absorption des gaz toxiques à la suite d'une opération (après chloruration, bromuration, nitruration, etc.) ;

4^o Des préparations spéciales :

a) De l'air sans oxygène ni acide carbonique par une

colonne à pyrogallol et potasse ou tout autre mélange absorbant l'oxygène ;

b) Une éthérification continue ou toute autre opération analogue par « la colonne à double enveloppe » contenant de l'huile qu'on peut chauffer électriquement avec une spire de nichrome jusqu'à 350° ;

c) La fabrication continue de liqueur exigeant une collaboration microbienne, la liqueur stérilisée coulant sur une culture pure, en présence de courant d'air ou d'azote stérilisé ;

5° La protection parfaite des pompes à huile ou à mercure dans les distillations à haut vide est assurée avec des colonnes à lessive de potasse, à acide sulfurique et à huile de ricin.

Quoique les colonnes soient faciles à nettoyer, il est préférable de destiner chaque colonne à un usage déterminé (exemple : une colonne sulfurique, une colonne à lessive de potasse, une colonne à eau, une colonne à huile de ricin, etc.).

Les substances employées pour absorber les gaz asphyxiants donneront facilement des idées pour alimenter les colonnes et retenir les vapeurs de toute nature. On opère si on le désire à la température optima en entourant la colonne d'un tuyau de plomb alimenté par de l'eau froide ou chaude.

MÉTHODE SIMPLE POUR DÉTERMINER LA DENSITÉ DES POUDRES MINÉRALES

I. — Les différentes méthodes employées jusqu'à présent pour prendre la densité des métaux pulvérulents : méthode du flacon avec ou sans compression de la poudre (Chwolson, *Traité de Physique*, t. I. p. 569 et 763 ; Le Chatelier et S. Wologdine, *C. R.*, 146) et méthode de flottement (Retgers, *Zeits. phys. Chem.*, 1889, p. 289 et 1893, p. 329), ne permettent pas de supprimer complètement les causes d'erreur qui proviennent de l'interposition d'innombrables petites

enveloppes gazeuses autour des éléments solides. Ce sont des méthodes longues et délicates qui laissent le plus souvent beaucoup d'incertitude.

Pour éviter ces inconvénients, j'ai imaginé de faire disparaître l'enveloppe gazeuse adhérent à la matière pulvérulente en opposant aux forces capillaires une force d'affinité chimique, ce qui a permis d'augmenter très notablement la rapidité des mesures et d'en décupler la précision.

Pour cela, j'ai remplacé l'eau, généralement employée, par une liqueur de potasse bouillie à peu près normale, et l'air qui se fixe aux particules minérales, par de l'anhydride carbonique; ainsi aucune bulle de gaz ne vient plus augmenter le volume du minéral divisé, puisqu'elle est absorbée par la liqueur.

II. — Dans un flacon à densité on substitue à l'air, au moyen de vides successifs combinés avec un léger chauffage, de l'anhydride carbonique dans des conditions de température et de pression toujours identiques; puis on ferme toute communication entre le flacon qui contient la poudre et les autres appareils; on introduit alors la moitié environ de la liqueur alcaline nécessaire pour remplir le flacon, on l'agite légèrement, puis on continue le remplissage.

Pour faciliter ces différentes opérations, j'ai fait construire par G. Berlemont un petit appareil qui abrège beaucoup la durée de l'expérience; les figures en expliquent le fonctionnement.

Par le robinet latéral se fait le vide ou l'arrivée de gaz carbonique; par le robinet à pointeau central arrive la liqueur alcaline au moment opportun.

Quand le picnomètre est plein jusqu'à la naissance du col, on enlève l'appareil remplisseur, on termine comme dans les opérations classiques de la méthode du flacon; on a donné au flacon la forme d'un tube de centrifugeuse, ce qui permet de l'appliquer commodément à la picnométrie des poudres difficiles à décanter.

On prend la densité de la liqueur alcaline par rapport à l'eau à 4° dans les mêmes conditions que celles de l'opération faite avec la poudre, c'est-à-dire qu'on l'introduit dans le flacon plein de gaz carbonique. On peut considérer que la densité de la liqueur reste constante pendant 15 jours.

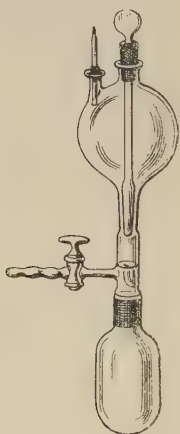


Fig. 9.



Fig. 10.

III. — Pour déterminer l'exactitude de la méthode, j'ai réalisé des séries de mesures en comparant les résultats qu'elle fournit à ceux des méthodes usuelles. J'ai opéré dans des conditions semblables sur des verres d'optique non trempés qui fournissent par pulvérisation des poudres bien homogènes. On avait, au préalable, déterminé la densité exacte des blocs de verre employés. On a deux moyens d'apprécier la précision obtenue par cette méthode par rapport aux anciennes, d'une part la concordance des mesures individuelles entre elles, d'autre part celle des résultats fournis par la poudre avec ceux que donnait, au préalable, la même substance en bloc.

*Rapport entre le poids de l'échantillon et le poids
du même volume de liqueur alcaline*

N^o 1. — Op. à 11^o

Bloc.	7,151 : 2,275 = 3,143	6,579 : 2,093 = 3,143	2,534 : 0,806 = 3,144
Poudre.	6,558 : 2,086 = 3,144	5,732 : 1,823 = 3,144	2,344 : 0,745 = 3,142

N^o 2. — Op. à 0^o

Bloc.	4,314 : 1,284 = 3,360	6,404 : 1,906 = 3,360	3,252 : 0,968 = 3,359
Poudre.	3,968 : 1,181 = 3,359	5,928 : 1,764 = 3,360	3,083 : 0,918 = 3,358

N^o 3. — Op. à 0^o

Bloc.	5,290 : 2,189 = 2,417	6,248 : 2,585 = 2,417	3,755 : 1,556 = 2,417
Poudre.	4,812 : 1,992 = 2,416	5,841 : 2,417 = 2,417	3,503 : 1,450 = 2,416

On voit que l'exactitude atteint souvent l'ordre du $\frac{1}{3.000}$ c'est-à-dire l'ordre de précision de la balance employée. Dans les mêmes conditions (mêmes échantillons, même balance) les mesures usuelles ne fournissent pas de résultats concordant à plus de $\frac{1}{300}$ près.

Cette méthode s'applique à tous les corps insolubles dans l'eau ; vu sa précision, elle pourra s'appliquer avantageusement à la mesure des densités des corps susceptibles de contenir des bulles ou des fissures (ce qui est le cas le plus général).

La précision nouvelle obtenue dans la picnométrie des poudres a finalement cette conséquence imprévue : qu'il y a intérêt à pulvériser tous les solides avant de prendre leur densité.

Si cette méthode s'applique aux corps plus denses que l'eau et insolubles dans l'eau, elle ne s'applique pas à la détermination de la densité des cristaux minéraux solubles en liqueur aqueuse. Pour ceux là j'ai expérimenté une autre

méthode assez voisine : on déplace la couche d'air retenue autour de chaque élément de poudre par les forces physiques d'une vapeur saturée qui prendra sa place. En imprégnant la poudre d'une liqueur identique à celle qui a fourni la vapeur, il n'y aura plus de solution de continuité entre chaque élément de poudre et le liquide.

Pour réaliser très rapidement ces conditions on se sert du même appareil que précédemment : on a déterminé la masse du flacon vide, la masse du flacon plein de benzène, la masse du flacon contenant la poudre de cristaux dans l'état de division où l'on désire les observer.

Puis, on enlève le bouchon-thermomètre, et on recouvre le flacon à densité, de l'entonnoir à pointe au qu'on remplit de benzène préalablement rectifié entre deux degrés : on laisse alors écouler un ou deux centimètres cubes de liquide pour « imbiber » la poudre, puis on chauffe légèrement à une température manifestement inférieure à la décomposition des sels observés, 30°-40° par exemple. On fait le vide avec une trompe à eau, en séparant l'appareil de la trompe par une soupape de mercure, en forme de tube manométrique, afin que l'air chassé ne revienne pas dans le flacon.

On recommence cette opération *quatre fois* ; on a ainsi éliminé très rapidement les traces d'air et obtenu une atmosphère de vapeur de benzène pur ; on aura soin de refroidir à l'eau ordinaire vers 15° quand on introduit le benzène liquide, et on chauffera vers 40° quand on fera le vide. Finalement on laisse entrer un excès de benzène liquide pour emplir le flacon à densité aux trois quarts ; à ce moment on laisse déposer la poudre, puis on rétablit la pression atmosphérique et on attend 10 minutes ; on enlève l'entonnoir à pointe et on remplit le flacon de benzène avant de poser le bouchon thermomètre, c'est-à-dire qu'on termine de la même manière que dans la méthode classique du flacon.

Les résultats sont presque aussi parfaits qu'avec la liqueur de soude ; ainsi, on aura une méthode de détermination de la

densité des poudres, générale, quelle que soit leur nature. On choisira, pour opérer, la solution aqueuse alcaline ou la solution de benzène, suivant les propriétés de la substance observée. Toutes les liqueurs volatiles sans action sur la substance étudiée peuvent être employées.

CONCLUSION

Après avoir étudié les corps les plus importants de la chimie du titane qui exigeaient une profonde revision, j'ai pensé qu'il était préférable de consacrer mes efforts à approfondir chaque question plutôt que de faire rayonner hâtivement les nouvelles méthodes de travail employées à tous les corps de la chimie qui se prêtent aux mêmes analogies.

J'espère que mes conceptions et mes travaux pourront servir de base à des recherches nouvelles.

Pour arriver à des conclusions satisfaisantes, j'ai dû exécuter un très grand nombre d'expériences très différentes les unes des autres ; les résultats étaient souvent décourageants.

Mon ardeur à la recherche scientifique a été grandement stimulée par l'exemple et les conseils affectueux de M. le professeur Urbain. En sortant de son laboratoire, j'emportais toujours de l'enthousiasme et des idées. Je suis heureux de pouvoir lui exprimer ici toute ma reconnaissance.

1^o a) Dans la préparation du titane métallique, j'ai indiqué une méthode de laboratoire, qui est la seule mettant le métal obtenu à l'abri de toutes les causes d'impuretés provenant des appareils ou de l'atmosphère. Ces inconvénients manifestes ont toujours été rencontrés dans la préparation du titane ou des éléments qui s'obtiennent comme lui en décomposant un chlorure anhydre par l'hydrogène ou le sodium au rouge. Dans ce dernier cas Moissan et ses collaborateurs

ont montré d'une manière irréfutable que la chaleur dégagée pendant la réaction provoque toujours l'attaque des récipients dans lesquels on opère et augmente considérablement les impuretés. La technique adoptée pour la préparation du titane constitue donc un intéressant progrès d'ordre général. Le fait de déposer le sodium dans une nacelle en *chlorure de sodium fondu* permet de préparer le titane dans le plus grand état de pureté à l'aide d'un appareil très facile à construire soi-même. De plus, j'ai abaissé de 700° à 430° la température à laquelle s'amorce la réaction.

J'ai montré que l'action du tétrachlorure de titane sur l'hydruure de sodium en présence d'un grand excès d'hydrogène donne également l'hydruure de titane solide Ti^4H^5 . J'espère que j'arriverai à séparer de l'hydrogène titané gazeux.

Une opération faite sur le chlorure de vanadium prouve que l'on peut opérer par analogie sur tous les chlorures anhydres et que la méthode est générale.

Pour obtenir l'hydruure solide à l'état de pureté, on enlèvera le métal en excès par l'action du tétrachlorure de titane anhydre en vapeur à 250° qui laisse l'hydruure inaltéré, quand le titane passe à l'état de trichlorure.

Pour avoir le métal pur sans hydruure, on le chauffera dans le vide vers 700° à 800° ; l'hydruure dissocié laissera le métal à l'état de pureté.

b) Si l'on consulte les ouvrages classiques de chimie on remarque que le titane est considéré comme un métal qui absorbe l'hydrogène.

Or, après avoir chauffé le titane en poudre dans l'hydrogène à 900° , je n'ai remarqué aucune absorption, aucune diminution de volume du gaz mis en contact. Des expériences faites sur le titane métallique et l'hydruure de titane je conclus que le titane « à l'état naissant », pendant sa formation, absorbe l'hydrogène présent, mais si l'on chauffe l'hydruure

pour le dissocier, le phénomène n'est pas réversible : le titane chauffé dans l'hydrogène ne l'absorbe pas.

2° a) Je crois avoir précisé définitivement le résultat de la réduction de l'anhydride titanique (TiO^2) par l'hydrogène. J'ai fait un très grand nombre d'opérations de 900^0 à 1.750^0 ; l'oxyde obtenu est toujours Ti^3O^5 . Une expérience antérieure de Friedel et Guérin a donné des résultats qui semblaient à première observation inconciliables avec mes conclusions.

Ces savants ont fait passer un courant d'hydrogène chargé de vapeurs de tétrachlorure de titane sur de l'anhydride titanique chauffé vers 1.000^0 ; ils cherchaient à préparer un oxychlorure de titane et ils trouvèrent incidemment du sesquioxyde Ti^2O^3 cristallisé. Ils interprétèrent ce résultat comme une réduction de l'anhydride titanique par l'hydrogène, le tétrachlorure de titane servant de déshydratant.

Mais, depuis cette époque, il y a deux résultats importants acquis par la chimie du titane. D'une part, l'action de l'hydrogène sur le tétrachlorure de titane vers 1000^0 qui donne une abondante quantité de titane (Stahler) : d'autre part, l'action du titane sur l'anhydride titanique vers 1.000^0 qui donne du sesquioxyde de titane Ti^2O^3 (Billy).

Ces dernières découvertes éclairent l'expérience de Friedel et Guérin et en autorisent une interprétation toute nouvelle qui permet d'affirmer alors sans réserves que la réduction de l'anhydride titanique par l'hydrogène ne peut pas être poussée au delà de Ti^3O^5 .

b) Parmi les différents essais de préparation du protoxyde de titane (TiO), l'expérience de Winkler est la plus importante : il essaya l'action du magnésium sur l'anhydride titanique (TiO^2) et il entrevit la formation de ce protoxyde. Il ne put jamais le séparer, car il était mélangé de titanate de magnésium insoluble.

Je suis arrivé à préparer le protoxyde de titane (TiO) en évitant la formation du titanate de magnésium ; pour cela, je suis parti d'un oxyde inférieur du titane (Ti^2O^3) ne jouissant pas

des propriétés acides de l'anhydride titanique et facilement obtenu par la méthode que j'ai indiquée page 32. Soumis à la réduction par le magnésium en excès, le sesquioxyde de titane (Ti_2O_3) donne du protoxyde (TiO) et de la magnésie (MgO) ; cette dernière facilement éliminée laisse le protoxyde pur.

c) Ma méthode de réduction de l'anhydride titanique par le titane en excès permet d'obtenir avec le rendement théorique les différents oxydes inférieurs : Ti_3O_5 , Ti_3O_4 , Ti_2O_3 , TiO .

Ces nouvelles préparations ont donné naissance à une *méthode générale de réduction des oxydes minéraux*, dont la fécondité est déjà évidente et qui, à ma connaissance, n'a pas été étudiée jusqu'à présent.

Cette réduction peut s'étendre, par voie sèche, à tous les composés thermostables tels que les sulfures, les azotures, les carbures, et même les sels oxygénés, tels que les phosphates, les borates, les silicates. L'excès de métal sera éliminé dans chaque cas par un dissolvant approprié.

La nature du composé varie avec la température d'après une règle certaine : le composé obtenu à la température la plus élevée est celui qui contient la plus grande proportion de métal.

Un simple coup d'œil sur cette méthode permet de voir qu'elle pourra servir de point de départ à la préparation d'un grand nombre de composés.

L'industrie des pigments minéraux peut y puiser des éléments très solides à la lumière. En céramique, on peut obtenir des couleurs inaltérables dans les émaux en provoquant la formation de sous-oxydes colorés par mélange convenable d'oxyde et de métal chauffés en atmosphère neutre. C'est ainsi que j'ai préparé des capsules noires avec une couverte contenant des sous-oxydes de titane, couleur résistant à l'action de l'eau régale, ce qui n'avait pas été réalisé jusqu'à présent.

Le secret de la fabrication des poteries noires lustrées italo-grecques, qui avait éveillé la sagacité de Verneuil et de beaucoup de céramistes, est très vraisemblablement contenu dans ce mode de réduction dont l'idée, longtemps perdue à travers les siècles, est de la plus grande simplicité. Le lustre sera obtenu en incorporant dans la couverte au peroxyde de fer une petite quantité de fer métallique en poudre fine. En chauffant dans une atmosphère neutre ou en creusets protégés contre l'influence de l'oxygène, on formera l'oxyde Fe^3O^4 qui produit le lustre noir.

L'oxyde salin (Fe^3O^4) préparé d'avance par l'action du fer métallique sur le sesquioxyde (Fe^2O^3), donnera également un noir très pur à la température du moufle (850^0) en maintenant la pièce à l'abri de l'air.

3^o Dans un ordre d'idée entièrement différent des précédentes expériences, j'ai préparé des *sels parfaitement cristallisés* de peroxyde de titane où l'oxyde est de composition $\text{Ti}^2\text{O}^{5,75}$ ou $\text{Ti}^2\text{O}^{5,25}$ alors que tous les travaux communiqués sur ces composés les indiquent comme des précipités amorphes. De plus j'ai été amené à ne pas partager la certitude générale que le peroxyde de titane est de formule TiO^3 , car, tous les sels préparés jusqu'à ce jour étant hydratés, on peut toujours supposer qu'ils contiennent de l'eau oxygénée de cristallisation.

En préparant le phosphate pertitanique j'obtiens un précipité amorphe dans lequel le dosage de l'oxygène actif et du titane indique un rapport correspondant à $\text{TiO}^3,25$ ou $2\text{TiO}^3 \frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}^2$, ce qui peut s'interpréter également $\text{Ti}^2\text{O}^5, 1.5 \text{H}^2\text{O}^2$.

Le précipité d'hydrate de peroxyde de titane que j'ai préparé par hydrolyse, *en liqueur acide*, donne à l'analyse un rapport entre le TiO^2 et l'oxygène actif, répondant exactement à la formule Ti^2O^5 .

Ces différentes observations permettent d'orienter les

recherches sur les peroxydes dans une voie toute nouvelle en attendant d'obtenir les sels anhydres.

b) Le précipité amorphe de phosphate de titane et d'ammonium ou de phosphate de titane et de sodium m'a permis de remarquer en outre que, pour des volumes de précipités variant de 1 à 10, la concentration de la liqueur saline unique décantée reste la même; ce fait engage à croire que dans une liqueur où se produit certain précipité, l'attraction due à l'absorption des sels par le précipité est proportionnelle à la concentration de la liqueur en matière saline, jusqu'à une certaine limite qui doit être la caractéristique de chaque précipité.

Ce phénomène est quantitatif. Ainsi se trouverait complétée l'observation qualitative de Van Bemelen quand il dit en parlant des précipités non cristallisés : « les molécules d'eau du gel exercent sur le sel, la base ou l'acide une influence attractive plus forte que celle qu'exerce le reste de la masse aqueuse ».

4^o Sur l'acide titanique du commerce j'ai remarqué que s'il n'est pas chauffé au rouge, il contient d'énormes quantités d'ammoniac.

En précipitant moi-même une solution de sulfate titanique par l'ammoniaque, et en soumettant le précipité à la dialyse jusqu'à ce que la liqueur aqueuse ne réagisse plus au réactif de Nessler, j'ai obtenu un précipité d'une composition constante entre l'acide titanique et l'ammoniac : $7,5 \text{ TiO}_2$, AzH^3 .

Si on lave le précipité à l'eau pure par centrifugation, on obtient un résultat identique.

Si on lave le précipité avec une solution de AzO^3Na à 50/o, l'état colloïdal ne se produit pas; le lavage est facile, mais il se produit une réaction partielle de double décomposition pendant le lavage; de l'ammonium est remplacé par du sodium et la teneur en ammoniac du précipité devient 12TiO_2 , AzH^3 .

De ces résultats on peut conclure que l'acide titanique a des propriétés acides suffisantes pour donner un *titanate d'ammonium* stable à 15° quand on lui évite le contact des sels alcalins étrangers.

5° a) Pour que les substances préparées puissent subir dans l'avenir des mesures de perméabilité magnétique, j'ai été constamment guidé par le souci d'obtenir des produits exempts de fer.

A cette occasion j'ai perfectionné la recherche des traces de fer par le sulfocyanure d'ammonium pour pouvoir en déceler $\frac{1}{10.000}$ de milligramme dans un centimètre cube de liquide, ce qui constitue la réaction la plus sensible que nous ayons pour le fer.

b) Pour prendre rapidement le poids spécifique des substances pulvérulentes que j'ai préparées, j'ai modifié la méthode de détermination de la densité des poudres, en éliminant à l'aide d'un petit appareil très facile à manier, les innombrables petites bulles d'air qui augmentent le volume de chaque particule. Ma méthode est plus rapide que les méthodes antérieures.

La possibilité toujours vraisemblable de rencontrer des bulles ou des fissures dans les corps solides montre qu'il y a intérêt à pulvériser tous les corps avant de prendre leur densité, contrairement à l'opinion établie jusqu'ici.

c) Dans l'appareillage de laboratoire, je crois avoir apporté quelques perfectionnements importants :

Pour le chauffage des tubes de porcelaine de 1.200° à 1.750° j'ai modifié le four à creuset à flamme spirale de Verneuil qui peut servir alors comme « four mixte à tube et à creuset » ; il est facile à construire et à réparer.

J'ai obtenu dans les tubes, les températures les plus élevées qu'on ait réalisées avec le gaz d'éclairage à pression ordinaire et l'air sous pression de 500 grammes, allant jusqu'à la fusion du platine.

d) Pour purifier et dessécher l'hydrogène, la « colonne à effets continus » que j'ai imaginée est devenue un précieux auxiliaire pour la protection des pompes à haut vide chaque fois que le gaz à évacuer est humide ou qu'il peut altérer le mécanisme de la pompe. Ces colonnes constituent aussi une protection très efficace contre toutes les vapeurs toxiques qui s'échappent des appareils ; elles facilitent grandement l'exécution des expériences qui absorbent ou dégagent des vapeurs.

Partout où des appareils étanches seront indispensables ces colonnes peuvent s'adapter par soudure autogène sur n'importe quel tube de verre.

..

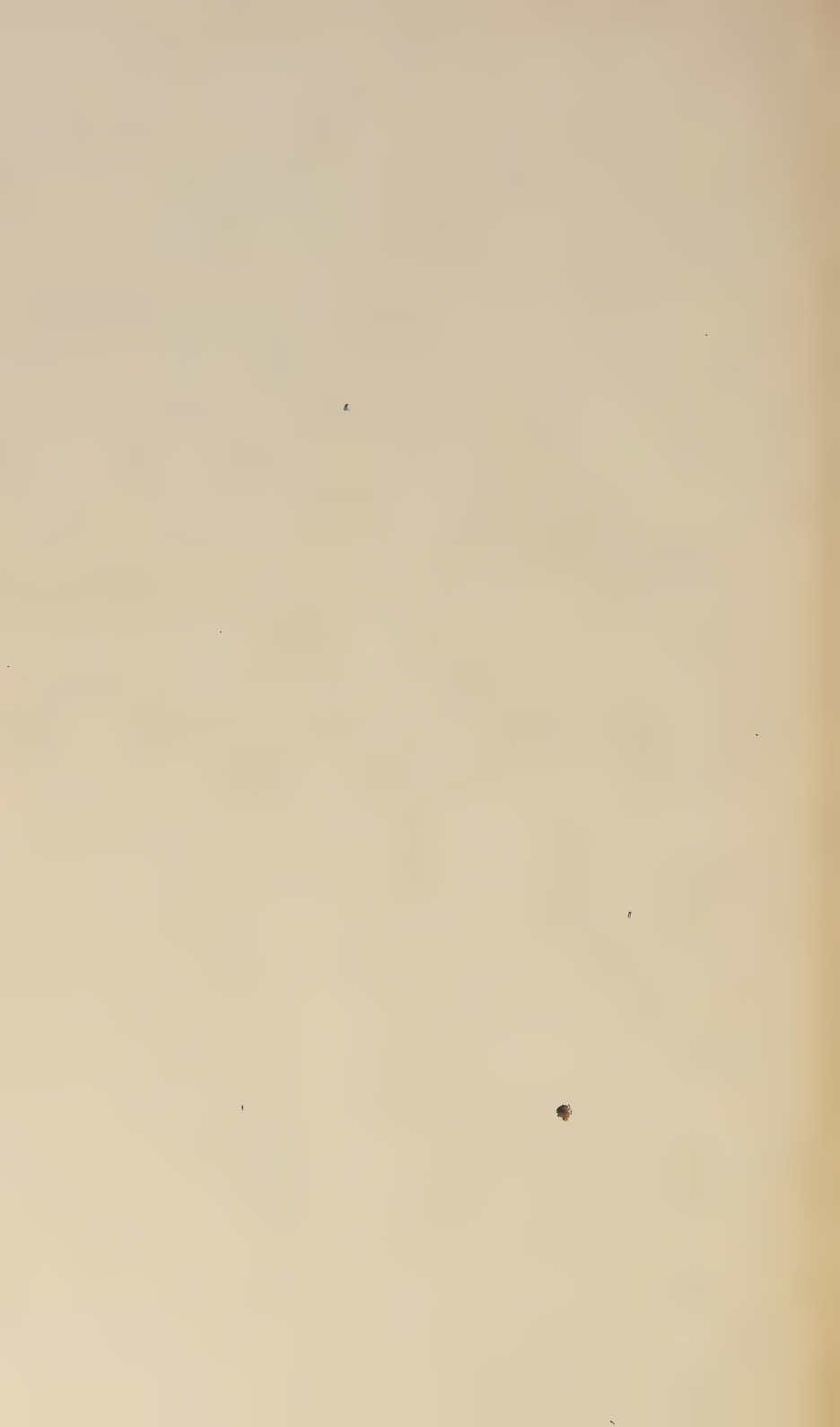
En résumé, après avoir consacré plus de dix ans à la chimie du titane, je crois avoir précisé les conditions les meilleures pour la préparation de plusieurs composés titaniques importants dont l'étude était apparue particulièrement difficile. On possède aujourd'hui plus de précision sur : le titane, les hydrures, les oxydes inférieurs, les sels de peroxydes.

Ces recherches sont loin d'être terminées, mais leur orientation est nouvelle et les résultats obtenus pourront fournir aux études ultérieures une base plus solide.

On a vu d'après les chapitres précédents combien il est nécessaire de reprendre les travaux étudiés avant nous, même lorsqu'ils ont l'apparence d'être terminés parce que beaucoup de chercheurs y ont collaboré ; il faudra souvent encore examiner avec la plus grande liberté d'esprit si l'interprétation donnée à une réaction à un certain moment, ne pourrait être modifiée. Tel problème qui paraissait insoluble peut être repris avec plus de succès grâce à un nouveau matériel et à une nouvelle méthode de travail. En agissant ainsi, notre critique bienveillante des travaux de nos anciens n'en diminuera aucunement la juste valeur ; ils ont fait ce qui était

possible à leur époque ; leurs travaux ont été des maillons indispensables de cette chaîne ininterrompue de découvertes, où l'on pourra toujours prendre de nouveaux éléments pour le bien être de l'humanité.

J'espère que ce long travail inspirera de nouvelles expériences servant la vérité scientifique et même, pouvant s'orienter dans le domaine des applications pratiques, qui doit prendre aujourd'hui la plus grande importance nationale.



DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Mesures des températures élevées.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 30 novembre 1920.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. APPELL.

